Synthese neuer molekularer Abstandshalter zur Adsorption auf Festkörperoberflächen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Anna Krönert

aus

Ratingen

Bonn, 2024

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Gutachter / Betreuer: Prof. Dr. Sigurd Höger

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Gansäuer

Tag der Promotion: 25.10.2024

Erscheinungsjahr: 2024

Die vorliegende Arbeit wurde am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* in der Zeit von November 2018 bis Juli 2022 unter Leitung von *Prof. Dr. Sigurd Höger* angefertigt

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Å	Ångstrøm
a. u.	beliebige Einheit (engl. arbitrary unit)
Au	Gold
B_2pin_2	Bis(pinacolato)diboron
Br ₂	Brom
BBr ₃	Bortribromid
BHT	Butylhydroxytoluol
Bu ₄ NOH	Tetrabutylammoniumhydroxid
с	Konzentration
С	Kohlenstoff
CDCl ₃	deuteriertes Chloroform
CD_2Cl_2	deuteriertes Dichlormethan
CPDiPS	3-Cyanopropyldiisipropylsilyl
CPDMS	3-Cyanopropyldimethylsilyl
Cs ₂ CO ₃	Caesiumcarbonat
Cu	Kupfer
Cul	Kupfer(I)-iodid
d	Tag/Tage (Zeiteinheit)
d	Dublett
D	Durchmesser
δ	chemische Verschiebung
dba	Dibenzylidenaceton
DCC	N,N'-Dicyclohexylmethandiimin
DCM	Dichlormethan
DCTB	trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitril
dd	Dublett von Dubletts
DFT	Dichtefunktionaltheorie

DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DOS	Zustandsdichte (engl. density of states)
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisierung (engl. electron impact ionization)
ESI	Elektrospray-Ionisation
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
GBSA	Solvatationsmodell (engl. Generalized Born Surface Area)
ges.	gesättigt
GFN-FF	generisches Kraftfeld (engl. geometrics, frequencies and non-covalent interactions, generic force field)
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
HCI	Salzsäure
HN(<i>i</i> Pr) ₂	Isopropylamin
НОМО	höchstes besetztes Orbital eines Moleküls (engl. highest occupied
	molecular orbital)
HOPG	Hochorientierter pyrolytischer Graphit (engl. highly oriented pyrolytic
	graphite)
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
КОАс	Kaliumacetat
LDOS	lokale Zustandsdichte (engl. local density of states)
LUMO	niedrigestes unbesetztes Orbital eines Molekül (engl. lowest unoccupied
	molecular orbital)
М	Molarität
m	Multiplett
Ма	Matrix

MALDI	matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisierung (engl. Matrix-assisted
	Laser Desorption/Ionization)
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
min	Minute
mg	Milligramm
mL	Milliliter
μL	Mikroliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
μmol	Mikromol
MS	Massenspektrometrie
MZ	Makrozyklus
m/z	Masse/Ladung
NaCl	Natriumchlorid
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
NEt ₃	Triethylamin
NEG	negativ
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
- OC ₁₆ H ₃₃	Hexadecyloxy-Seitenketten
-OTs	Tosylat Schutzgruppe
PEPPSI- <i>i</i> Pr	(3-Chlorpyridyl)-(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)-palladium(II)- dichlorid
$PdCl_2(PPh_3)_2$	Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
ΡΜΙ	Perylenmonoimid
POS	positiv

PPh ₃	Triphenylphosphan
ppm	Teile einer Million (engl. parts per million)
<i>n</i> -PrOH	Propan-1-ol
PS	Polystyrol
ps	Pikosekunde
<i>rec</i> GPC	rezyklisierende Gelpermeationschromatographie
R_{f}	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
S	Singulett
SAM	Selbstassemblierte Monolagen
Stk.	Stückanzahl
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy)
t	Triplett
ТАТА	Triazatriangulen
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
ТСВ	1,2,4-Trichlorbenzol
THF	Tetrahydrofuran
T <i>i</i> PS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
ТМІ	Tetraiodphenylmethan
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometer (engl. time-of-flight mass spectrometer)
Tol-BPin	Toluol-4-boronsäure pinacol ester
tpy	Terpyridyl
vs.	Versus
ww	Wechselwirkung

Inhaltsverzeichnis

1.	Einle	eitung	1
1	.1	Rastertunnelmikroskopie (STM)	2
1	.2	2D-Strukturen auf leitenden Oberflächen	3
1	.3	3D-Strukturen auf leitenden Oberflächen	5
1	4	Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET)	9
1	L.5	Katalysezyklus Übergangsmetall-katalysierter Kreuzkupplungen1	1
2.	Vora	arbeiten 1	4
3.	Auf	gabe und Zielsetzung 2	4
Э	8.1	Syntheseplanung	6
4.	Synt	hese des Eckbausteins	8
5.	Synt	hese & Charakterisierung der Fulleren-Derivate	2
5	5.1	Synthese von 22	2
	5.1.2	1 STM-Untersuchungen von 22	7
5	5.2	Fulleren-Derivat F1 (lange Kette)	8
	5.2.2	1 Synthese von MZ-4-F1	8
	5.2.2	2 STM-Untersuchungen von MZ-4-F1 4	1
	5.2.3	3 Fazit 4	.3
5	5.3	Fulleren-Derivat F2 (kurze Kette)	.4
	5.3.2	1 Synthese & Charakterisierung des Testsystems TS-F2 4	.4
	5.3.2	2 Synthese von MZ-4-F2	.8
	5.3.3	3 STM-Untersuchungen von MZ-4-F2 5	0
	5.3.4	4 Fazit 5	1
6.	Synt	hese & Charakterisierung der Perylen-Derivate 5	2
e	5.1	Vorüberlegung	2
e	5.2	Synthese Perylen-Derivat MZ-5-P (Phenylen-Acetylen-Spacer)	4
	6.2.2	1 STM-Untersuchungen von MZ-5-P 6	1
	6.2.2	2 Spektroskopische Untersuchungen von MZ-5-P	4
e	5.3	Synthese Perylen-Derivat MZ-6-P (Phenylen-Spacer, lang)7	'1
	6.3.2	1 STM-Untersuchungen von MZ-6-P 8	1
	6.3.2	2 Spektroskopische Untersuchungen von MZ-6-P 8	2
e	5.4	Synthese Perylen-Derivat MZ-7-P (Acetylen-Spacer, kurz)	6
	6.4.2	1 STM-Untersuchungen von MZ-7-P9	2
	6.4.2	2 Spektroskopische Untersuchungen von MZ-7-P	2
e	5.5	Vergleich der betrachteten Spacer-Höhen9	6

6	.6	Fazit	t	. 97	
7.	Zusa	mme	enfassung & Ausblick	. 98	
8.	Expe	erime	enteller Teil104		
8	.1	Allge	emeines	104	
8	.2	Gerä	äte und Methoden	104	
8	.3	Synt	hesen	107	
	8.3.1	1	Synthese Eckbaustein 15	107	
	8.3.2	2	Synthese MZ-4-F1	120	
	8.3.3	3	Synthese TS-F2	128	
	8.3.4	1	Synthese MZ-4-F2	130	
	8.3.5	5	Synthese MZ-5-P	131	
	8.3.6	5	Synthese RS-1	142	
	8.3.7	7	Synthese MZ-6-P	145	
	8.3.8	3	Synthese RS-2	158	
	8.3.9	Ð	Synthese MZ-7-P	161	
	8.3.1	10	Synthese RS-3	167	
9.	Liter	ratur	verzeichnis	170	
10.	Anh	ang		176	
1	0.1	Spek	ktrenanhang	176	
11.	L. Kuzfassung				

1. Einleitung

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese formstabiler Makrozyklen mit einer funktionalisierbaren intraannularen Einheit in der dritten Dimension und deren vorhersagbarer supramolekularer Parkettierung bzw. Selbstassemblierung an der Fest-/Flüssig-Phasengrenze von hoch orientiertem pyrolytischen Graphit (*engl. highly oriented pyrolytic graphite,* HOPG) und 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB).

Zu den intermolekular auftretenden, nicht-kovalenten Wechselwirkungen (WW) zwischen Molekülen zählen *Van-der-Waals*-WW, elektrostatische WW, π - π -WW, Dipol-Dipol-WW oder Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bindungsenergien der genannten WW [~2-250 kJ mol⁻¹] erreichen dabei vergleichsweise nur einen Bruchteil der Bindungsenergien kovalenter Einfachbindungen, wie beispielsweise einer C-C-Bindung [~350 kJ mol⁻¹].^[1] Dennoch ermöglichen sie eine spontane Bildung selbstassemblierter Monolagen (*engl. self-assembled monolayers*, SAMs) und die daraus resultierende supramolekulare Parkettierung zweidimensionaler Strukturen auf einer festen (oder flüssigen) Oberfläche.^{[2][3]} Das 2D-*crystal engineering* befasst sich mit dem Design und der Funktionalität solcher Netzwerke und ermöglicht durch Erfahrungen über Form, Art und Position der WW-Stellen sowie der WW mit der Oberfläche eine Vorhersage der Oberflächenparkettierung.^{[4][5]} Letztere gewinnt durch ihre Aussicht auf vielfältige Anwendungen im Bereich der Nanowissenschaften und der Nanotechnologie immer mehr an Bedeutung.^{[6][7]} Eine Möglichkeit SAMs zu visualisieren bietet die von *G. Binning* und *H. Rohrer* entwickelte Rastertunnelmikroskopie (*engl. scanning tunnelling microscopy*, STM).^[8]

1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Das STM ist eine leistungsstarke Messtechnik, die submolekular aufgelöste Einblicke in 2D-Netzwerke gibt und strukturelle Informationen auf Molekülebene liefert.^{[9][10][11]} In den letzten 15 Jahren hat sich bereits ein tiefes Verständnis von 2D-Nanomustern auf Festkörperoberflächen entwickelt.^{[12][13]} Wird die Spitze des STMs bis auf wenige Nanometer an die Probe herangeführt, kann bei Anlegen einer Potentialdifferenz (Biasspannung) ein Tunnelstrom gemessen werden. Die Intensität des Tunnelstroms hängt unter anderem von der lokalen Zustandsdichte (engl. local density of states, LDOS) der Probe ab. Dazu zählen beispielsweise die Polarität oder die Oberflächentkopplung. Die Farbkodierung der erhaltenen Bilder basiert sowohl auf der Topographie als auch auf der lokalen elektrischen Leitfähigkeit der Moleküle.^[14] Daher werden aromatische Bereiche hell und Alkylgruppen dunkel auf dem STM-Bild abgebildet. Ein elektrisch leitfähiges, planares und inertes Substrat wie HOPG, Gold(111) oder Kupfer(100)^[15], eignet sich für solche Messungen als Festkörperoberfläche besonders gut. Als flüssige Phase wird ein nicht-leitendes Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck benötigt, das selbst keine 2D-Kristalle an der Oberfläche bildet. TCB oder Phenyloctan erfüllen die genannten Bedingungen und finden häufig Anwendung.^{[16][17]} Abbildung 1 zeigt einen schematischen Aufbau eines STMs an der Fest-/Flüssig-Phasengrenze.



Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines STMs für Fest-/Flüssig-Experimente.

1.2 2D-Strukturen auf leitenden Oberflächen

Ziel der Oberflächenparkettierung ist eine lückenlose Füllung einer zweidimensionalen Ebene ohne Überlappungen mit kongruenten Figuren.^[18] Die Natur bietet hierfür ein bekanntes Beispiel in Form der Bienenwaben, welche auf gleichseitigen Sechsecken basiert und sich lückenlos über die Ebene erstreckt.^[19] Ein ähnliches Ergebnis wird bei der Synthese komplexer Molekülstrukturen durch Anbringen linearer Alkyl- oder Alkoxyketten am molekularen Rückgrat erzielt. Sie beeinflussen sowohl die Löslichkeit der Probe als auch die Physisorption (*Van-der-Waals*-Kräfte) an der Oberfläche und orientieren sich entlang der Hauptachsen des HOPG-Substrats. Dabei haben Alkyl- und/oder Alkoxyketten mittels *Van-der-Waals*-WW die Tendenz mit den jeweiligen Ketten benachbarter Moleküle zu interdigitieren (verzahnen) und nehmen einen Gleichgewichtsabstand von 0.4 nm^[20] ein (*Van-der-Waals*-Abstand, vgl. Abbildung 2 b).^[21] Es kommt zur Ausbildung einer robusten supramolekularen Struktur^[22], indem sie so die Adsorbat-Moleküle miteinander verbinden (siehe Abbildung 2 a, c).



Abbildung 2: Alternierende Interdigitation von Alkyl-/Alkoxyseitenketten (ABAB): **a)** schematische Darstellung: *d* entspricht dem Abstand, der durch die Länge kovalent an das Rückgrat gebundener Seitenketten zwischen zwei MZ eingestellt werden kann; **b)** Ausschnitt aus der Strukturformel zweier makrozyklischer Rückgrate, d_{AB} = Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen-Einheit \triangleq *Van-der-Waals*-Abstand zwischen den Ketten; **c)** schematische Darstellung: Durch Interdigitation meherer Moleküle entstehendes 2D-Molekülnetzwerk.

Auf der Oberfläche entstehen spontan zweidimensionale Kristalle, die so fixiert sind, dass sie mittels STM bereits bei Standardbedingungen visualisiert werden können. Anhand der Bilder lassen sich Rückschlüsse über zweidimensionale Molekülmuster auf Oberflächen ziehen.^[23] Abbildung 3 zeigt Beispiele von 2D-Suprastukturen, die mittels STM an der Fest-/Flüssigphasengrenze in TCB auf HOPG bereits von *Höger et. al.* synthetisiert und im Anschluss von *Jester et. al.* abgebildet wurden.^[24] Auf den jeweiligen STM-Bildern ist das regelmäßige Packungsmuster der unterschiedlichen Polygone gut zu erkennen.



Abbildung 3: Strukturformeln, STM-Bilder und die jeweiligen supramolekularen Modelle der Parkettierung von Polygonen. Die entsprechende Einheitszelle ist jeweils rot dargestellt.^[24]

Die daraus gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen - über die dekorative Selbstassemblierung hinaus - die Synthese funktionaler Nanoarchitekturen.^{[25][26]} Nanoporöse Netzwerke zählen beispielsweise zu den ersten Ansätzen der Oberflächenfunktionalisierung (Abbildung 4). Hierbei kann es durch Zugabe entsprechender Moleküle mit geordneten 2D-Netzwerken zu Wirt-Gast-Prozessen an der Fest-/Flüssig-Phasengrenze kommen.^[27]



Abbildung 4: Fest-/Flüssig-Phasengrenze: Durch Selbstassemblierung gebildete nanoporöser Netzwerke. Anschließende Zugabe gelöster Substanzen führt zur selektiven Wirt-Gast-Erkennung.^{[27][28]}

Wenn Moleküle an einer Oberfläche adsorbieren, treten WW auf. Die Elektronendichte der betroffenen Moleküle verschiebt sich, wodurch die Anordnung der Grenzorbitalenergien verändert wird. Die Moleküle sind somit elektronisch <u>nicht</u> von der Oberfläche entkoppelt und verändern sowohl ihre elektronischen als auch optischen Eigenschaften nach ihrer Adsorption. Wird beispielsweise ein UV-aktiver Farbstoff adsorbiert, verliert dieser anschließend auf HOPG seine fluoreszierenden Eigenschaften (*long distance through bond interactions*).^[29] Darüber hinaus ist der sterische Aspekt in Hinblick auf molekulare Motoren bzw. Schalter auf der Oberfläche ebenfalls nicht zu vernachlässigen und führt zu einer erheblichen Beeinträchtigung ihrer Funktionsfähigkeit.^[25]

1.3 3D-Strukturen auf leitenden Oberflächen

Um die in Abschnitt 1.2 genannten auftretenden WW zwischen Molekül und Oberfläche zu umgehen, müssen die betroffenen Moleküle elektronisch von der Oberfläche entkoppelt werden. Dies gelingt durch eine Molekülausdehnung in die dritte Dimension.^{[30][31]} Dieses Prinzip ist bereits bekannt und liefert Vertreter für diverse Oberflächenfunktionalisierungen. Folgend werden lediglich ein paar Beispiele aufgeführt: Einer der Ansätze ist im Jahr 2007 die Untersuchung von Azobenzol-Schaltern durch *Crommie*. Die Azoschalter auf Gold, deren *tert*-Butylgruppen *trans*-Konfiguration besitzen (vgl. Strukturmodell Abbildung 5 a), schalteten nicht lichtinduziert. Lediglich Derivate mit *tert*-Butylgruppen in *cis*-Konfiguration (vgl. Strukturmodell Abbildung 5 b) können ihre Schalterfunktion ausüben (vgl. STM-Bild in Abbildung 5 c), da sie so ausreichend weit von der Oberfläche entfernt waren.^[32] Simulierte Strukturmodelle zeigen, dass *trans*-TTB-Azobenzole (TTB, 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl) nahezu planar auf der Oberfläche liegen, wähend eine *cis*-Konfiguration die Azofunktion von der Oberfläche entkoppelt.



Abbildung 5: Simulierte *trans*- und *cis*-TTB-Azobenzol Strukturen im Vergleich zum Experiment: **a)** berechnete *trans*-Geometrie; **b)** berechnete *cis*-Geometrie; **c)** experimentelles STM-Bild von TTB-Azobenzol-Molekülen einschließlich eines photoisomerisierten *cis*-Isomers.^[32]

Zur weiteren Funktionalisierung von 3D-Molekülnetzwerken auf Feststoffen wurden primär tripodale Moleküle konzipiert (vgl. Abbildung 6). Hier bilden entsprechende Moleküle eine Art Plattform und adsorbieren/befestigen das Molekül als Ankereinheit auf der Oberfläche. Die stabile, intraannulare Einheit in der dritten Dimension (*Spacer*) vergrößert den Abstand zwischen der funktionalen Einheit des Moleküls und der Oberfläche. Sie wirkt somit als Abstandshalter und entkoppelt die funktionale Einheit elektronisch und sterisch von der Oberfläche.^[33]



Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Tripods.^[25]

Die Diversität der Funktionalisierung von Oberflächen liegt bei tripodalen Molekülen vorallem in der Diversität bzw. Austauschbarkeit der intraannularen Einheit begründet. So untersuchten *Dichtel et al.* 2011 elektrochemisch bestimmte thermodynamische und kinetische Bindungsparameter eines Tripods, der einen redoxaktiven Co(II)-Bis-Terpyridyl-Komplex in der dritten Dimension trägt und über drei Pyren-Einheiten an Graphen adsorbiert werden kann (siehe Abbildung 7). Hier wurde die Adsorption der Ankereinheit auf Graphen allerdings nur indirekt über cyclovoltammetrische Messungen gezeigt.^[34] Außerdem liegt keine einheitliche laterale Ordnung vor, wodurch keine geordneten Monolagen beobachtet werden können.



Abbildung 7: Struktur eines tripodalen Tripods mit einem redoxaktiven Co(*tpy*)-Komplex zur elektrochemischen Charakterisierung der Bindungseigenschaften nach *Dichtel et al.* (*tpy*, Terpyridyl)^[34]. Blau markiert: Die Ankereinheit als Plattform. Rot markiert: Der *Spacer*. Grün markiert: Die funktionale Einheit.

Des Weiteren zeigt Abbildung 8 tripodale Thiole nach *Feringa et al.*.^[35] Das Molekül bildet stabile SAMs auf Gold, bei denen alle drei Beine des Tripods über Thiol-Einheiten chemisorbiert (kovalente Bindung) sind. Sie werden also chemisch an die Oberfläche gebunden, wodurch eine feste Ausrichtung und Position der Dithienylethen-Einheit zur Oberfläche entsteht.^[35] Der Nachteil dieser tripodalen Moleküle liegt in der fehlenden Kontrolle der Abstände zwischen den funktionalen Einheiten, das durch ein fehlendes Packungskonzept auf festen Oberflächen verursacht wird. Durch die kovalente Bindung der Einheiten an die Oberfläche ist ein reversibler Austausch zwischen adsorbierten und in der Volumenphase vorliegenden Molekülen nicht möglich.



Abbildung 8: Photochemischer Wechsel zwischen offenen und geschlossenen Formen von Dithienylethen auf einer Goldoberfläche.^[35] Blau markiert: Die Ankereinheit als Plattform. Rot markiert: Der *Spacer*. Grün markiert: Die funktionale Einheit.

Erst durch Anbringen von Alkyl- und/oder Alkoxyketten an der Ankereinheit (Abbildung 9) gelang es 2015 beispielweise der Arbeitsgruppe *Herges*^{[30][36][37]} eine Steuerung der lateralen Ordnung der Tripods zu realisieren. Die Gruppe erzielte anhand von <u>Triazatria</u>ngulenium-Plattformen (TATA), die auf Gold (Au(111)-Oberfläche) adsorbieren und ein weiteres reversibles *cis-trans*-schaltbares Azobenzol enthalten, die Funktionalisierung der Oberfläche (siehe Abbildung 9).^[38] Werden die auf der Oberfläche physorbierten Moleküle mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt, erfolgt ein Übergang der Azobenzol-Einheit von der *trans*-in die *cis*-Konfiguration. Wird das Licht mit einer Wellenlänge von 440 nm bestrahlt, findet der *cis-trans*-Übergang statt.^[36] Die Funktionalisierung von Oberflächen mit schaltbaren Molekülen als SAMs hat sowohl in der Datenspeicherung, der Sensorik als auch der Molekularelektronik großes Interesse gewonnen. Diese Anwendungsmöglichkeiten eröffnen vielversprechende Wege zur Entwicklung neuer Materialien und Bauelementen auf molekularer Ebene, welche in Zukunft eine wichtige Rolle in der Technologie spielen könnten.^[39]



 $R = (CH_2)_7 CH_3$

Abbildung 1: Molekularer Schalter Azobenzol-funktionalisierter TATA-Plattformen auf der Au(111)-Oberfläche von *Herges et al*^[38]]. Blau markiert: Die Ankereinheit als Plattform. Rot markiert: Der *Spacer*. Grün markiert: Die funktionale Einheit.

1.4 *Förster*-Resonanz-Energie-Transfer (FRET)

Das Auftreten von Fluoreszenz wurde bereits im 16. Jahrhundert beschrieben, während der Begriff selbst erst 1852 von G.G. Stokes geprägt wurde.^[40] Allgemein bezeichnet Fluoreszenz die Fähigkeit eines Stoffs Licht zu emittieren, nachdem er Energie (hv) in Form von elektromagnetischer Strahlung absorbiert hat. Gewisse chemische Strukturelemente (wie beispielsweie konjugierte Doppelbindungen) besitzen entsprechende Energiezustände der Orbitalelektronen und zählen zu der Klasse der Fluorophore. Absorbiert ein Fluorophor ein Photon, wird ein Elektron aus seinem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_1 versetzt. Das Elektron kann anschließend, abhängig vom Engergiegehalt des absorbierten Photons bzw. der absorbierten Wellenlänge, in diesem angeregten Zustand (infolge der Schwingungsniveaus einnehmen.[41] Bahndrehimpulserhaltung) verschiedene In Abbildung 10 a) ist die anschließende strahlungslose vibronische Relaxation des angeregten Zustands in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands dargestellt. Innerhalb weniger Nanosekunden erfolgt die Relaxation des instabilen angeregten Zustandes zurück in den Grundzustand. Ein Energiequant dieser Differenz wird als Licht mit der entsprechenden Wellenlänge emittiert. Das emittierte Licht ist häufig energieärmer und besitzt eine längere Wellenlänge als das absorbierte Licht, da ein Teil der Energie emissionsfrei (strahlungslos) durch Schwingungsrelaxation verloren geht (Stokes-Shift).



Abbildung 10: a) Jabloński-Diagramm (Effekt von Fluoreszenz); b) Jabloński-Diagramm (Wirkung von FRET).

Dadurch, dass das Elektron bei beiden Prozessen auf unterschiedliche Schwingungsniveaus treffen kann, finden Absorption und Emission nicht nur bei einzelnen Wellenlängen statt, sondern erstrecken sich über einen breiten Bereich des Spektrums. Wirken jedoch zwei oder mehr Photonen gleichzeitig auf ein Fluorophor ein, kann das emittierte Licht eine kürzere Wellenlänge als das Anregungslicht haben und ist somit energiereicher (2-Photonenabsorption).^[41]

Chromophore Strukturelemente eines Moleküls sind in der Lage UV/Vis-Licht zu absorbieren, um anschließend Licht im sichtbaren Bereich zu emittieren. Sie sind somit für die Farbgebung der Verbindung verantwortlich. Eine interessante Variante der Fluoreszenz kann auftreten, wenn sich zwei Chromophore in unmittelbarer Nähe befinden. In diesem Fall kann ein Teil der Energie des angeregten S₁ Zustands eines Chromophors (Donor), emissionsfrei durch direkte Dipol-Dipol-WW^[42] auf das zweite Chromophor, das als Akzeptor fungiert, übertragen werden (Abbildung 10 b). Die bei der Relaxation des Donors freigesetzte Energie wird also von einem geeigneten Akzeptor in unmittelbarer Nähe aufgenommen, was zur Anregung eines seiner Elektronen in den angeregten Zustand S1 führt. Der Akzeptor relaxiert ebenfalls emissionsfrei in seinen Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes. Anschließend verliert das Fluorophor Energie durch Lichtemission (Fluoreszenz), wodurch es sich wieder im elektronischen Grundzustand befindet. Dieser Energietransfer wurde erstmals von Theodor Förster im Jahr 1948 beschrieben und wird daher als <u>Förster-Resonanz-Energie-Transfer</u> (FRET) oder auch Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer bezeichnet.^[42] Bei dem Prozess wird Energie, ohne Emission oder Absorption von einem angeregten Donor auf einen Akzeptor übertragen. Handelt es sich bei dem zweiten Chromophor jedoch um ein nichtfluoreszierendes, so kann es das Donor-Chromophor quenchen.^[41] Für einen Transfer wird eine Überlappung des Emissionsspektrums des Donors mit dem Anregungsspektrum des Akzeptors (vgl. Abbildung 11 a) benötigt, die für eine ausreichende Energiekopplung zwischen den beiden Komponenten sorgt.^[43] Um das Überlappungskriterium zu erfüllen, sind Donor und Akzeptor, die das FRET-Paar bilden, in der Regel beide Fluoreszenzfarbstoffe.^[44] Weiterhin ist die räumliche Nähe zwischen Donor-und Akzeptor-Chromophor entscheidend, die in einem Bereich von 1-10 nm liegen sollte.^[45] Abhängig von dieser Entfernung (r), kann der Förster-Radius R₀ bestimmt werden. Er definiert den Abstand, bei dem 50 % der Energie über FRET übertragen wird (siehe Abbildung 11 b).

Die Transferrate (k_{ET}) berechnet sich anschließend abhängig von der Fluoreszenzlebensdauer (τ_D) folgendermaßen:^{[46][47][48]}

$$k_{ET} = \frac{R_0^6}{\tau_D * r^6}$$

Diese Technik wird häufig verwendet, um Abstände von biologischen Makromolekülen im Bereich von 10-60 Å zu vermessen.^[49] FRET-Übergänge können sowohl intermolekular als auch intramolekular stattfinden.



Abbildung 11: a) Spektrum eines FRET-Paares: Überlappung zwischen Donor-Emission und Akzeptor-Absorption;
b) Korrelation zwischen der FRET-Effizienz und dem Abstand zwischen den Chromophoren. Der *Förster*-Radius *R*₀ ist der Abstand, bei dem 50 % der Energie über FRET übertragen wird.

1.5 Katalysezyklus Übergangsmetall-katalysierter Kreuzkupplungen

Der allgemeine Katalysezyklus einer Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplung, wie der *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion (*sp-sp*²-Kupplung) oder der *Suzuki*-Kupplung (sp²-sp²-Kupplung), führt zu der Bildung einer neuen C-C-Binung. Er besteht aus drei Teilschritten: *Oxidative Addition, Transmetallierung* und *Reduktive Eliminierung* (siehe Abbildung 12).^[50] Der Katalysezyklus startet mit einer *oxidative Addition* der katalytisch aktiven M⁰L₂-Spezies in die R-X-Bindung des Substrats. Dabei insertiert diese über einen π -Komplex in die R-X-Bindung und wird oxidiert (R-M^{II}L₂-X). Die Literatur beschreibt die *oxidative Addition* als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Katalysezyklus. Dies ist allerdings vom spezifischen System abhängig.^{[51][52][53]} Die Triebkraft des nächsten Schritts, der

Transmetallierung, liegt in der unterschiedlichen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metallzentrum und Metallorganyl begründet. Es kommt zum Transfer des R'-Substituenten an den M^{II}-Komplex.^[54] Nach vorgelagerter *trans-cis*-Isomerisierung wird durch die *reduktive Eliminierung* das Kreuzkupplungsprodukt R-R' gebildet und der Katalysator M⁰L₂ regeneriert. Sie wird durch sterisch anspruchsvolle Liganden sowie Liganden, welche die M-C-Bindung elektronisch schwächen, begünstigt.^{[55][56]}



Abbildung 12: Katalysezyklus einer Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplung.

Bei der *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion wird das Transmetallierungs-Reagenz *in situ* über die Komplexierung eines deprotonierten, terminalen Alkins unter Kupfer(I)-Katalyse dargestellt.^[57] Vorteile dieser Kreuzkupplung sind die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie sehr gute Ausbeuten. Die *Suzuki*-Kupplung (Transmetallierungsreagenz: Borverbindungen) verwendet im Vergleich zu alternativen Kreuzkupplungen wie beispielsweise der *Stille*-Kupplung (Transmetallierungs-Reagenz: toxische Organozinnverbindungen) weniger giftige Komponenten.



Abbildung 13: Mögliche Reaktionsmechanismen der Transmetallierung einer Suzuki-Reaktion.

In Abbildung 13 werden zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen im Hinblick auf die Rolle der Base während des Transmetallierungsschritts dargestellt.^[58] Auf der linken Seite wird eine vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion der Boronkomponente unter Einfluss der Base zum entsprechenden Boronat angenommen. Letzteres kann anschließend über einen nukleophilen Angriff an den Ar-PdL₂-X Komplex die gewünschte *reduktive Eliminierung* unter Bildung einer neuen C-C-Bindung initiieren. Auf der rechten Seite des Katalysezyklus findet eine Substitution des Halogenids am Metallzentrum durch ein Hydroxidion statt. Es bildet sich ein nukleophiler Ar-PdL₂-OH-Komplex, der im nächsten Schritt an die Boronkomponente koordinieren kann.^[59]

DFT-Studien unterstützen den Weg der *Transmetallierung* über den nukleophilen Angriff des Palladium-Komplexes als energetisch begünstigte Variante.^{[60][61]} Der tatsächlich ablaufende Mechanismus hängt außerdem von der Stärke der eingesetzten Base und den verwendeten Lösungsmitteln ab. Daher gestaltet sich eine allgemeine Aussage schwierig.^[59]

2. Vorarbeiten

Moleküle mit Phenylen-, Phenylen-Acetylen- oder Phenylen-Butadiynylen-Einheiten besitzen ein starres Rückgrat und bilden sogenannte formstabile Makrozyklen.^{[62][63]} Sie können als zyklische Objekte beschieben werden, die hauptsächlich bei kleinen effektiven Konturlängen (Umfang) beobachtet werden. Werden die MZ größer, steigt die Wahrscheinlichkeit des Kollabierens, da sich die Molekülfragmente durch ihre höhere Flexibilität verbiegen können.^[64] Dies ist ein bekanntes Ergebnis der begrenzten Persistenzlänge von Polymeren, welche die Steifigkeit eines Polymers angibt.^[65] Um ein Kollabieren zu verhindern und den MZ zu stabilisieren werden entsprechende Speichen angebracht. In der Arbeitsgruppe *Höger* wurden bereits intensive Forschungsarbeiten im Bereich der Synthese definierter Verbindungen dreidimensionaler molekularer Strukturen geleistet. So designte *A. Jochemich* mittels *SPARTAN'08* unter Anwendung von einfachem ,Molecular Modeling' in den Arbeiten zu ihrer Dissertation ein neues molekulares Polygon mit einer starren intraannularen Einheit und entwickelte einen synthetischen Zugang. Entsprechend wurde so ein C₃-symmetischer hexagonaler Makrozyklus (MZ) synthetisiert.^[66]



Abbildung 14: Entwicklung der Struktur des molekularen Polygons: **a)** Verknüpfung dreier Eckbausteine über einen *meta*-substituierten Phenylring; **b)** Ringsystem mit unverknüpftem Zentralbaustein; **c)** Fertige Struktur der Zielverbindung; **d)** Zielverbindung **MZ-2** mit Seitenketten (oben: Draufsicht, unten: parallel zur Oberfläche). ^[66]

Abbildung 14 zeigt anhand eines Sturkturmodells die Entwicklung zur fertigen Zielstruktur, in der das Konzept der MZ mit dem der Tripods (vgl. Kapitel 1.3) kombiniert wird. Dadurch wird eine Vorhersagbarkeit der Nanostrukturen auf Oberflächen ermöglicht, eine Stabilität/Rigidität des Rückgrates gegeben, sowie funktionale Eigenschaften des Moleküls unterstützt.

Drei Eckbausteine (Abbildung 15, blau) bilden zusammen das makrozyklische Rückgrat. An jedem Eckbaustein befinden sich zwei Hexadecyloxyketten (OC16H33-Seitenketten), die im fertigen MZ einen Ketten-Ketten-Abstand von w = 8.5 Å zueinander und einen Winkel von $\gamma(d_1, d_3) = 120^\circ$ zu anderen Ketten-Paaren vorweisen (vgl. Strukturmodell der Zielverbindung in Abbildung 14 d). Sie erhöhen die Löslichkeit sämtlicher Verbindungen während des Synthesevorgangs und sorgen für eine Interdigitation der Seitenketten benachbarter Moleküle untereinander auf Graphit, um so die Selbstassemblierung ermöglichen.^{[24][67][68][69]} bzw. Cokristallisation zu Eine Tetraphenylmethan (TMI) Zentraleinheit/Ankereinheit (Abbildung 15, rot) im Zentrum des MZ wird über drei Bindungsstellen kovalent an das Grundgerüst angebunden. Die vierte Bindungsstelle bildet später nach Adsorption der fertigen Struktur auf der Oberfläche eine zu dieser orthogonal stehende Einheit (Spacer), wodurch die gesamte Molekülsymmetrie auf C_s reduziert wird.^[70] Um eine Funktionalisierung der Oberfläche in die dritte Dimension zu erzielen, wird nach erfolgreicher Entschützung der Tosylschutzgruppe zum Alkohol und anschließender Veresterung mit PCBM (Fulleren-Derivat F1) als funktionale Einheit (Abbildung 15, grün) ein zugänglicher Fulleren-Substituent kovalent an die Ankereinheit des MZ gebunden. Fulleren ist wegen des konjugierten π -Elektronensystems gut als Substituent geeignet, da es über STM-Messungen gut visualisiert werden kann. Weiterhin bieten sich interessante Möglichkeiten ensprechende Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu beobachten, mit dem Fulleren-Substituenten als Elektronenakzeptor und dem makrozyklischen Rückgrat als Elektronendonator.





Der modulare Ansatz erlaubt durch Synthese des Eckbausteins eine einfache Substitution der intraannularen Einheit. Die konzeptionelle Diversität dieses Ansatzes wird im Verlauf dieser Arbeit untersucht.

Um das Parkettierungskonzept des makrozyklischen Rückgrats zu überprüfen, wurde ebenfalls im Rahmen der Arbeiten von *A. Jochemich* ein identischer molekularer Makrozyklus **MZ-1** <u>ohne</u> intraannulare Einheit (siehe Strukturformel Abbildung 16 a) als Testsystem dargestellt und *via* STM untersucht. Als Eckbaustein fungiert dabei ein *N*-phenylsubsituiertes Carbazol-Derivat ohne Speiche. Zielstruktur **MZ-1** konnte nach erfolgreicher Zyklisierung sauber aus dem resultierenden Oligomeren-Gemisch isoliert und im Anschluss die zu erwartende Parkettierung an der TCB-/HOPG-Grenzfläche verifiziert werden.^[66]



Abbildung 16: a) Strukturformel des verwendeten C₃-symmetrischen Testsystems **MZ-1** ohne intraannulare Einheit; **b)** Strukturmodell (oben: Draufsicht, unten: parallel zur Oberfläche).

Bei niedriger Konzentration von 1×10^{-7} M (Abbildung 17 a) formen sechs Polygone von **MZ-1** ohne intraannulare Einheit eine erwartete Bienenwabenstruktur (*p6mm*) mit einer Kavität von 7.5 nm im Durchmesser (*D*). Die Ausrichtung sämtlicher OC₁₆H₃₃-Seitenketten erfolgt entlang einer der Hauptachsen des HOPGs, wobei jedes Polygon mit drei weiteren in einer interdigitierenden Weise angeordnet ist. Wird die Konzentration auf 1×10^{-6} M erhöht, zeigt Abbildung 17 b) wie sich die Polygone jeweils versetzt und in zueinander parallelen Reihen anordnen. Dabei adsorbieren 2/3 der OC₁₆H₃₃-Seitenketten auf dem Substrat bzw. richten sich entlang einer der Hauptachsen der HOPG-Oberfläche aus. Das übrige Drittel steht entweder in der Volumenphase oder adsorbiert im Inneren des Polygons auf der Oberfläche, wodurch die Packung dichter wird. Eine dichteste Packung der Monolage wird erhalten, wenn das Lösungsmittel bei einer Konzentration von 1×10^{-6} M während der STM-Messung verdampft

wird (Abbildung 17 c). Alle OC₁₆H₃₃-Seitenketten weisen danach eine Orientierung in die Volumenphase auf oder adsorbieren im Inneren von **MZ-1** auf der Oberfläche.^[66]



Abbildung 17: STM-Bilder (a-c) von **MZ-1** und die jeweiligen supramolekularen Modelle: **a)** 49.5 × 49.5 nm², $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1.1$ V, $I_t = 14$ pA; **b)** 89.5 × 89.5 nm², $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1.4$ V, $I_t = 28$ pA und **c)** 23.9 × 23.9 nm², $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1.5$ V, $I_t = 38$ pA; Durchmesser D (schwarz), Einheitszellen (rot) und Hauptachsen des Substrats (weiß).^[66]

Um die Gitterkonstanten des Packungsmusters kontrolliert zu erweitern, wurden Mischungsexperimente durchgeführt. Verwendet wurde ein bereits in der Arbeitsgruppe *Höger* synthetisiertes Polygon **P**₆ (vgl. Kapitel 1.2).^[24] Bei dem Sechseck handelt es sich um einen D₆h-symmetrischen (hexagonalen) Arylen-Alkinylen- MZ mit sechs Paaren von Alkoxy-Seitenketten gleicher Länge und Abstände. Der Winkel zwischen benachbarter Seitenkettenpaare beträgt dabei 60 °. Es wird angenommen, dass dieses Sechseck gut mit dem makrozyklischen Rückgrat von **MZ-1** in zweidimensionalen Nanomustern coadsorbiert.

Die Cokristallisation zwischen **MZ-1** und **P**₆ (Strukturformel vgl. Abbildung 18 c) ergab ebenfalls das erwartete Parkettierungsmuster. Abbildung 18 a) zeigt bei einer Konzentration von $c(MZ-1) = 1 \times 10^{-7}$ M und $c(P_6) = 1 \times 10^{-7}$ M ($c(MZ-1)/(c(P_6) = 1:1)$) an der Grenzfläche zwischen TCB und HOPG eine selbstassemblierte cokristalline Phase. Wie erwartet resultiert eine 2:1 Mischung (**MZ-1/P**₆) mit der kristallographischen Gruppe *p6mm*. Jeder MZ ist hier von drei Hexameren umgeben, während jedes Hexamer von sechs MZ umgeben ist (Abbildung 18 b). Grund für diese Anordnung ist sowohl die Interdigitation der Seitenketten als auch die geometrische Ähnlichkeit der makrozyklischen Rückgrate.^[66]



Abbildung 18: a) Binäre Mischung von **MZ-1** und **P**₆ (c(**MZ-1**) =1 × 10⁻⁷ M; c(**P**₆) =1 × 10⁻⁷ M; (c(**MZ-1**)/c(**P**₆) = 1:1; 39.5 × 39.5 nm², V_s = -0.8 V, I_t = 50 pA, *p6mm*). Einheitszelle (rot) und Hauptachse des Substrats (weiß); **b**) Supramolekulares Modell der binären Mischung; **c)** Strukturformel des verwendeten Polygons **P**₆ für die Cokristallisation mit **MZ-1**.^[66]

Basierend auf dem erwarteten Parkettierungsmuster von **MZ-1**, synthetisierte *A. Jochemich* den makrozyklischen Vorläufer **MZ-2**. Als Eckbaustein fungiert hier ein *N*-2,7-trisubstituiertes Carbazol-Derivat mit jeweiligem Diphenylethinylen-Baustein als Speiche (vgl. Strukturformel in Abbildung 19).



Abbildung 19: Strukturformel des makrozyklischen Vorläufers MZ-2.

In Analogie zum Testsystem **MZ-1** konnte anschließend über STM-Untersuchungen gezeigt werden, dass das erwartete Parkettierungsmuster einer Bienenwabenstruktur des tosylgeschützten Makrozyklus **MZ-2** ebenfalls umgesetzt werden konnte (vgl. Abbildung 20 a). Sechs MZ bilden eine Wabe, die analog zu **MZ-1** eine Kavität von 7.5 nm im Durchmesser besitzt (Abbildung 20 b). Die Seitenketten richten sich entlang einer der Hauptachsen des



HOPGs aus. Der schwarze Punkt in der Mitte der Polygone entspricht jeweils der intraannularen Einheit.^[66]

Abbildung 20: a) STM-Bild von **MZ-2**: $34.8 \times 34.8 \text{ nm}^2$, $c = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, $V_S = -1.2 \text{ V}$, $I_t = 3 \text{ pA}$; **b)** Supramolekulares Modell von **MZ-2**. Einheitszelle (rot) und Hauptachse des Substrats (weiß).^[66]

Nach anschließender Entschützung der Tosylschutzgruppe zum Alkohol und Veresterung mit PCBA (Fulleren-Derivat F1) konnte ein zugänglicher Fulleren-Substituent kovalent an die Ankereinheit des MZ gebunden werden (Strukturformel in Abbildung 21). Durch Verknüpfung der funktionalen Einheit an das Zentralfragment soll überprüft werden, ob eine wirksame Entkopplung der Fulleren-Einheit gegeben und die beobachtete Nanostruktur auf der Oberfläche bzw. die Stringidität des Packungskonzepts auch bei sterisch anspruchsvollen Einheiten unabhängig von der Substitution der Zentraleinheit ist. Aufgrund mangelnder Normalbedingungen Zielmolekül ausschließlich Stabilität unter konnte das massenspektrometrisch nachgewiesen werden. STM-Aufnahmen zeigen, dass sich das Molekül innerhalb von Monaten zersetzt und nur noch vereinzelt angebundene Fullerene zu erkennen waren.



Abbildung 21: Strukturformel PCBM-substituierter Makrozyklus MZ-2-F1.

MZ-2-F1 repräsentiert dennoch eine neue Art von Makrozyklen, die eine vorhersagbare 3D-Suprastruktur liefern. Weiterhin ergeben sich durch verschiedene Kupplungs-Reaktionen mit unterschiedlichen Substituenten zahlreiche und vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten. Dies eröffnet neue Perspektiven für die Funktionalisierung von HOPG-Oberflächen, indem der Abstand in die dritte Dimension (z-Achse) präzise kontrolliert wird. So lässt sich zusätzlich der intermolekulare Abstand (x-Achse/y-Achse) der Molekülmittelpunkte durch gezielte Auswahl entsprechender Alkyl-/Alkoxyketten oder mittels Cokristallisation einstellen (Abbildung 22).^[66]



Abbildung 22: Funktionalsierung von HOPG-Oberflächen in definierten Abständen z zur Oberfläche und x der Molekülmittelpunkte zueinander.

2018 gelang es *G. Poluektov* im Rahmen seiner Dissertation die Syntheseroute von **MZ-2/MZ-2-F1** zu überarbeiten. Statt einer Phenol-Einheit unmittelbar am Aromaten, wurde eine Propargyl-Einheit gewählt, die anschließend zur neuen Zielstruktur **MZ-3-F1** verestert werden konnte. Es gelang eine vollständige Charakterisierung der Zielstruktur (vgl. Strukturformel Abbildung 23 a).^[71]



Abbildung 23: PCBM-substituierter Makrozyklus **MZ-3-F1: a)** Strukturformel; **b)** Strukturmodell (oben: Draufsicht, unten: parallel zur Oberfläche).

Die effektive *Spacer*-Höhe bzw. den Abstand, welchen die funktionale Einheit zur Oberfläche besitzt, beträgt 8.5 Å (siehe Abbildung 24).



Abbildung 24: Spacer-Höhe von Spacer 1.

Im STM-Bild in Abbildung 25 a) erscheinen die Fulleren in Folge unterbrochener Scanlinien (entlang der schnellen Scanrichtung) mit maximaler Helligkeit als Nebel bzw. als sogenannte *Scratches'* oberhalb der MZ-Ebene, welche das gesamte makrozyklische Rückgrat überlagern. Diese Tatsache wurde von *T. Keller* auch im Rahmen seiner Disseratation unabhänig vom Vorzeichen der Vorspannung V_s (d. h. der Tunnelrichtung) beobachtet. Befindet sich die Fulleren-Einheit räumlich zwischen Spitze und Substrat, äußert sich dies im STM-Bild durch <u>helle</u> Scanlinien. Ist das Fulleren vorübergehend aufgrund von thermischer oder spitzeninduzierter Bewegung nicht zwischen Spitze und Substrat lokalisiert, werden <u>dunkle</u> Scanlinie im STM-Bild beobachtet. Diese statistische Akkumulation der unterschiedlichen Scanlinien führt wie oben beschieben zur diffusen Kontrastvariation im STM-Bild.

Weiterhin zeigen STM-Untersuchungen, dass bei einer Konzentration von 1×10^{-7} M von **MZ-3-F1** in TCB auf einer HOPG-Oberfläche analog der Nanostrukturen der vorherigen MZ

eine chirale Bienenwabenstruktur gebildet wird. Ebenso wird der Packung eine Einheitszelle, bestehend aus zwei Molekülen, mit den Parametern $a = b = (10.4 \pm 0.4)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$ zugeordnet. **MZ-3-F1** zeigt somit den erhofften Isomorphismus des Packungskonzepts und bestätgt eine Austauschbarkeit der intraannularen Einheit. Es wird beobachtet, dass die Fulleren-Substituenten mit einem Radius von 2.5 nm um jede *Spacer*-Einheit frei beweglich sind, ohne sich gegenseitig zu berühren. Die *Spacer*-Einheiten nehmen dabei einen Gleichgewichtsabstand von 6.0 nm ein.



Abbildung 25: a) STM-Bild von **MZ-3-F1**, $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ in TCB, bei 80 °C für 20 s getempert, $V_s = -0.8 \text{ V}$, $I_t = 30 \text{ pA}$; **b)** Supramolekulares Modell von **MZ-3-F1**, Gitterparameter $a = b = (10.4 \pm 0.4) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$.^[71]

Abbildung 26 zeigt eine Mischung von **MZ-3-F1** und **P**₆ bei einer Konzentration von jeweils 1×10^{-7} M. Die Gitterparametern der Einheitszelle, bestehend aus drei Molekülen, entsprechen $a = b = (12.0 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$.



Abbildung 26: a) STM-Aufnahme der Mischung von **MZ-3-F1** und **P**₆, 35.3 × 35.3 nm², c(**MZ-3-F1**) = c(**P**₆) =1 x 10⁻⁷ M in TCB, bei 80 °C für 20 s getempert, V_s = -1.0 V, I_t = 25 pA; **b**) Supramolekulares Modell der Mischung von **MZ-3-F1** und **P**₆, Gitterparameter $a = b = (12.0 \pm 0.2)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^\circ$.

Die Fullerene innerhalb der MZ sind als charakteristische *,Scratches*⁴ erkennbar. Weiterhin erscheinen die molekularen Sechsecke hell und lokalisiert.

S. Spicher aus der Arbeitsgruppe *Grimme* führte eine Molekulardynamiksimulation (MD-Simulation) durch, um die molekulare Bewegung der Fulleren-Einheit zu simulieren. Diese wurde für ein Molekül von **MZ-3-F1** auf Graphen (C₉₂₄H₈₄) durchgeführt. Dabei wurde ein vollständig automatisiertes, teilweise polarisierbares generisches Kraftfeld (*engl. generic force field*, hier: GFN-FF^[72]) verwendet, das in einem Lösungsmittelkontinuum (*engl. Generalized Born Surface* <u>A</u>rea, GBSA^{[73][74]}) mit THF anstelle von TCB angewendet wurde. Basierend auf einer idealisierten Ausgangsgeometrie, in der das Fulleren einen maximalen Abstand zum Graphit besitzt (0 ps), nimmt der Abstand zwischen Fulleren-Einheit und Oberfläche ab (40 ps) und erreicht bereits nach 50 ps seinen Endzustand. Dabei befindet sich das Fulleren in einer der drei intramolekularen Nanoporen (Bindungstasche) des makrozyklischen Rückgrats (Abbildung 27). Unter Berücksichtigung aussagekräftigerer Ergebnisse durch Anwendung besserer Rechnungsparameter wie Lösungsmittel, Simulationszeiten und äußere Einflüsse der STM-Spitze während des Scanprozesses, lässt sich dennoch ableiten, dass die WW der Fulleren-Einheit mit der Bindungstasche größer zu sein scheint als die WW mit der Volumenphase (Lösungsmittel).



Abbildung 27: Standbild einer MD-Simulation eines Moleküls von **MZ-3-F1** auf einem Graphenausschnitt (C₉₂₄H₈₄) in einem GBSA-Lösungsmittelkontinuum (THF), erhalten aus GFN-FF-Rechnungen bei 298 K. Darstellung der Endgeometie (1 ns), bei der die Fulleren-Einheit adsorbiert.^[70]

Der Vergleich zu STM-Experimenten mit TCB als Lösungsmittel zeigt eine Bewegung des adsorbierten Fulleren-Derivats, die mutmaßlich durch den Scanprozess der STM-Spitze verursacht wird.^{[75][76][77][78]} Unklar ist, ob sich die Fulleren-Einheit länger in der Volumenphase befindet oder sich wechselweise in einer der drei Bindungstaschen des makrozyklischen Rückgrats ablegt. Es wird dennoch davon ausgegangen, dass durch die Adsorption des Fullerens auf der Oberfläche keine elektronische Entkopplung der funktionalen Einheit vorliegt.

3. Aufgabe und Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll das Konzept vorhersagbarer supramolekularer Parkettierung der HOPG-Oberfläche mit definierten großen Verbindungen weiterverfolgt werden. Im Fokus liegt dabei die Synthese des in Abbildung 28 a) dargestellten formstabilen Makrozyklus **MZ-4-F1** mit einer dreifachen Rotationssymmetrie und einer intraannularen Einheit. Der MZ basiert auf Carbazol-Einheiten, die über Phenylen-Acetylen-Speichen an das zentrale Tetraphenyl-Fragment gebunden und über eine Phenylen-Butadinylen-Basis miteinander verbunden sind. Die Phenylringe sind jeweils mit Methyl-Einheiten bzw. Alkoxyketten substituiert. Die intraannulare Einheit steht nach Adsorption des fertigen MZ auf der Oberfläche orthogonal zur dieser und ragt über die Molekülebene hinaus. Der Ringschuss zum geschlossenen MZ soll durch eine dreifache intramolekulare *Glaser*-Kupplung des entsprechenden Vorläufermoleküls erzielt werden.



Abbildung 28: a) Strukturformel des Zielmoleküls MZ-4-F1; b) Spacer-Höhe von Spacer 2.

Die Arbeit kombiniert die Optimierung der bereits bekannten Synthese des Eckbausteins mit der Synthese des um eine Phenyl-Acetylen-Einheit verlängterten neuen *Spacers* (vorherige *Spacer*-Höhe: $h_1 = 8.5$ Å; neue *Spacer*-Höhe: $h_2 = 15.3$ Å). Ziel der konjugierten Verlängerung der intraannularen Einheit ist eine Entkopplung der funktionalen Einheit zu gewährleisten, um somit eine Funktionalisierung der Oberfläche zu erreichen. Als funktionale Einheit wird ebenfalls ein PCBM-Fulleren-Derivat gewählt. Zum einen konnte eine erfolgreiche Veresterung des Alkohols bereits synthetisch realisiert werden. Weiterhin sollen die Einflüsse eines verlängerten *Spacers* unter sonst gleichen Gegebenheiten auf das Packungskonzept bzw. auf die Packungsparameter überprüft werden.

Schema 1 fasst die Idee eines verlängerten *Spacers* zusammen, der ein Ablegen bzw. eine Adsorption des Fulleren-Derivats auf der Oberfläche vermeiden soll. Das Zielmolekül soll den modularen Ansatz der Syntheseroute untermalen und mittels NMR-Spektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR), Massenspektrometrie und STM charakterisiert werden.



Schema 1: Schematische Darstellung von MZ-3-F1 und MZ-4-F1.

Weiterhin soll ein Perylen-Farbstoff mit der analogen *Spacer*-Einheit kovalent verknüpft werden, um den Einfluss der intraannularen Substitution auf Nanostrukturen eines im Vergleich zum Fulleren räumlich starren Substituenten zu untersuchen (Strukturformel siehe Abbildung 29).



Abbildung 29: Strukturformel des Zielmoleküls MZ-5-P.

3.1 Syntheseplanung

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben wird Zielverbindung **MZ-4-F1** retrosynthetisch durch austauschbare Fragmente dargestellt: Die Zentraleinheit (x 1) und der Eckbaustein (x 3), welcher sich wiederrum aus Eck-Stäbchen (x 2) und T-Stück (x 1) zusammensetzt.



Schema 2: Retrosynthetische Analyse des modularen Syntheseansatzes von Zielverbindung MZ-4-F1.
Die drei T-Stücke bilden die Speichen des MZ und werden aus *N*-2,7-trisubstituierten Carbazol-Derivaten mit einem idealen Winkel von 153° und *para*-verknüpften Diphenylethinylen-Einheiten aufgebaut, wobei jede Carbazol-Einheit drei Bindungsstellen liefert.^[79] Ein *meta*substituierter Benzolring bildet die Ecke des Eck-Stäbchens und verbindet die T-Stücke jeweils miteinander. Der Eckbaustein bleibt für alle modularen Ansätze gleich, wohingegen sich die Austauschbarkeit der intraannularen Einheit im Rahmen dieser Arbeit nach dem chemischen Baukastenprinzip bedient wird. Der Eckbaustein kann in großen Mengen synthetisch hergestellt werden und jeweils in wenigen Synthesestufen mit variablen Zentraleinheiten zu neuen Zielverbindungen gekuppelt werden (Schema 2).

4. Synthese des Eckbausteins

Die Synthese des Eck-Stäbchens beginnt mit der Entschützung des kommerziell erhältlichen Anisolderivats mit einer BBr₃-Lösung (1 M in DCM). Anschließendes Lösen in CHCl₃ und Abkühlen auf -20 °C führt zur Bildung eines Feststoffs. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und das entsprechend substituierte Phenolderivat **1** in einer Ausbeute von 97 % als farbloser Feststoff erhalten (Schema 3). Anschließend wurden OC₁₆H₃₃-Seitenketten über eine Williamson-Ether-Synthese^[80] eingeführt und 2 als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 95 % erhalten. 3 wurde im Anschluss über eine selektive Sonogashira-Haqihara-Reaktion hergestellt. Die höhere Reaktivität von Iod-Substituenten gegenüber Brom-Substituenten in Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungen liegt in einer schnelleren Insertion der Pd⁰-Spezies in die I-C-Bindung begründet.^[81] Die Orbitalüberlappung einer I-C-Bindung ist bedingt durch die unterschiedliche Atomgröße geringerer und die Bindung deshalb schwächer. So konnte 2 zunächst mit TMS-Acetylen bei Raumtemperatur (RT) und anschließend mit CPDiPS-Acetylen bei 55 °C zu 3 umgesetzt werden. Anders als bei einer statistischen Kupplung mit maximaler Ausbeute von 50 % können so höhere Ausbeuten erzielt werden. Produkt 3 wurde in einer Ausbeute von 85 % als braunes Öl erhalten. Der Vorteil bei der Verwendung von CPDiPS-Schutzgruppen im Vergleich zu anderen Silyl-Schutzgruppen liegt in ihrer wesentlich höheren Polarität (verursacht durch die Nitrilgruppe), weshalb eine anschließende säulenchromatographischen Auftrennung des Produkt-Gemischs vereinfacht wird.^[82] Die hohe Stabilität im Vergleich zu anderen Silyl-Schutzgruppen gegenüber acider und basischer Reaktionsbedinungen ermöglicht eine selektive Entschützung. So wurde im nächsten Syntheseschritt nach selektiver Abspaltung der TMS-Schutzgruppe mit K₂CO₃ in MeOH analog der Vorschrift von Jester et. al.^[24] **4** in einer Ausbeute von 88 % als braunes Öl erhalten.



Schema 3: Synthese des entschützten Stäbchens **4**: **a**) BBr₃-Lösung (1 M in DCM), DCM, -78 °C \rightarrow RT, 19 h, 97 %; **b**) 1-lodhexadecan, K₂CO₃, 60 °C, 48 h, 95 %; **c**) TMS-Acetylen, CPD*i*PS-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, 55 °C, 23 h, 85 %, **d**) K₂CO₃, MeOH, THF, RT, 2 h, 88 %.

Für die weitere Synthese der Eck-Stäbchen wurde zunächst 1,3-Dibrom-5-methylbenzol durch Zugabe von *n*-BuLi und I₂ in die Mono-Iod-substituierte Variante **5** überführt (Schema 4). Dadurch kann im darauffolgenden Syntheseschritt **4** über eine selektive *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion in höhreren Ausbeuten an **5** zum vorläufigen Eckfragment **6** in einer Ausbeute von 77 % gekuppelt werden. Anschließende Umsetzung über eine *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit CPDMS-Acetylen führte in einer Ausbeute von 90 % zum geschützten Eckfragment **7**. Analog der polaren Eigenschaften von CPD*i*PS-Schutzgruppen besteht auch bei CPDMS-Schutzgruppen der Vorteil in einer einfachen säulenchromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemischs.^[82] Aus der darauffolgenden selektiven Entschützung der CPDMS-Schutzgruppe von **7** mit K₂CO₃ in MeOH/THF wird Eck-Stäbchen **8** in einer Ausbeute von 80 % als gelbes Öl erhalten.



Schema 4: Synthese des entschützten Eck-Stäbchens **8: a)** 3,5-Dibromtoluol, *n*-BuLi (2.5 M in Hexan), I₂, THF, -78 °C -> RT, 12 h, 84 %; **b) 4**, Pd(PPh₃)₄, Cul, THF, NEt₃, RT, 20 h, 77 %; **c)** CPDMS-Acetylen, Pd(PPh₃)₄, Cul, NEt₃, THF, 80 °C, 14 h, 90 %; **d)** K₂CO₃, MeOH, THF, RT, 1 h, 80 %.

Für die Synthese des T-Stücks wurde 4-Fluorphenylboronsäure mit kommerziell erhältlichem 1-Iod-4-Nitrobenzol über eine Suzuki-Kupplung unter Standardbedingungen^{[83][84]} zu 9 gekuppelt (Schema 5). Nach wässriger Aufarbeitung, Lösen in Ethanol und anschließender Fällung des Feststoffs durch Zugabe von Wasser wurde 9 in einer Ausbeute von 74 % als hellgelber Feststoff erhalten. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 45 °C konnte für diese Reaktion eine höhere Ausbeute erzielt werden. Die elektronenziehenden Substituenten von 9 ermöglichen bei der anschließenden Umsetzung eine nukleophile aromatische Substitution. Dabei substituiert 2,7-Dibrom-9H-Carbazol nach Zugabe von K₂CO₃ die *ipso*-Position des Fluor-Atoms. Die Reaktion wurde analog zur Synthesevorschrift von Kobayashi et al.^[85] durchgeführt. Eine anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung war aufgrund der schlechten Löslichkeit des Rohprodukts in üblichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur nicht möglich. 10 konnte jedoch nach Umkristallisation aus Toluol in einer Ausbeute von 36 % als gelber Feststoff erhalten werden. Im nächsten Syntheseschritt wurde die Nitrogruppe zum Amin reduziert. Im Gegensatz zu der von *G. Poluektov*^[71] durchgeführten Variante, konnte die Reduktion mit SnCl₂ nicht erfolgreich reproduziert werden. Daher wurde eine alternative Reduktion mit NaBH₄ und NiCl₂•6 H₂O ausgearbeitet, die Produkt **11** in einer Ausbeute von 99 % ergab. Ein weiterer Vorteil dieser Reduktionsmethode war, dass das Rohprodukt nicht weiter aufgereinigt werden musste, da die NMR-spektroskopische Analyse keine Verunreinigungen aufwies. Besonders die starken WW zwischen Amin und Kieselgel führen häufig zu Komplikationen während der säulenchromatischen Aufreinigung von Amin-Derivaten. In Kombination mit der geringen Löslichkeit von **11** hat sich die Vermeidung von zusätzlichen Aufreinigungsprozessen positiv auf die Ausbeute ausgewirkt.



Schema 5: Synthese von **11**: **a)** 1-Iod-4-nitrobenzol, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Toluol, Ethanol, 45 °C, 63 h, 74 %; **b)** 2,7-Dibrom-9*H*-Carbazol, K₂CO₃, DMF, 150 °C, 22 h, 36 %; **c)** NaBH₄, NiCl₂•6 H₂O, DCM, H₂O, MeCN, 90 °C, 16 h, 99 %.

Nach anschließender Zugabe von NaNO₂ und KI erfolgte die Umsetzung zum iodierten Carbazolderivat **12** über eine *Sandmeyer*-Reaktion^{[86][87]} in einer Ausbeute von 43 % (Schema 6). **12** wurde darauffolgend in einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit CPDMS-Acetylen in einer Ausbeute von 63 % zu **13** umgesetzt.



Schema 6: Synthese des geschützten T-Fragments **13**: **a)** $HCl_{(aq)}$ [konz.], NaNO₂, MeCN, H₂O, 0 °C \rightarrow RT, 1 h, KI, H₂O, Rückfluss, 16 h, 43 %; **b)** CPDMS-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, PPh₃, THF, NEt₃, RT, 24 h, 63 %.

In einer zweifachen *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion konnte T-Fragment **13** mit dem entschützten Eck-Stäbchen **8** bei 80 °C zu **14** gekuppelt werden. Um eine hohe Ausbeute zu erzielen wurde Acetylen **8** im Überschuss eingesetzt. Der geschützte Eckbaustein **14** konnte in Mengen von 5.62 g dargestellt und nach Bedarf für die Kupplung an die Zentraleinheit entschützt werden. Die CPDMS-Schutzgruppe konnte durch Zugabe von K₂CO₃ in MeOH

selektiv entschützt und Eckbausteins **15** in einer Ausbeute von 65 % als gelbes Wachs erhalten werden. Eckbausteins **15** wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Synthese sämtlicher Makrozyklen verwendet (Schema 7).



Schema 7: Synthese des Eckbausteins **15**: **a) 8**, Pd(PPh₃)₄, CuI, THF, Piperidin, 80 °C, 40 h, 94 %; **b)** K₂CO₃, MeOH, DCM, RT, 3 h, 65 %.

5. Synthese & Charakterisierung der Fulleren-Derivate

5.1 Synthese von 22

MZ **22** setzt sich aus Eckbaustein **15** und Zentralfragment **19** zusammen. Die Synthese von **19** beginnt mit einer statistischen "Eintopfreaktion" (*engl. = one-pot*) (Schema 8). Hier wird kommerziell erhältliches 1,4-Diiodbenzol zuerst mit Propargylalkohol und ohne weitere Aufarbeitung mit T*i*PS-Acetylen jeweils in einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion zu **16** in einer Ausbeute von 40 % umgesetzt. Nach Entschützung der T*i*PS-Schutzgruppe von **16** mit TBAF-Lösung [1 M in THF] wurde das freie Acetylen **17** in einer Ausbeute von 75 % erhalten. Tetraphenylmethan wurde durch Zugabe von I₂ und PhI(O₂CCF₃)₂ als hypervalente Iod-Spezies iodiert (**18**) und konnte im Anschluss in einer Ausbeute von 20 % gekuppelt werden. Da es sich hier um eine statistische Umsetzung des Edukts handelt und potentiell vier mögliche Kupplungsstellen in **18** vorhanden sind, lag die maximal zu erreichende Ausbeute bei nur 25 %.



Schema 8: Synthese der Zentraleinheit **19**: **a)** Propargylalkohol, T*i*PS-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, 40 °C, 20 h, 40 %; **b)** TBAF-Lösung [1 M in THF], DCM, RT, 20 h, 75 %; **c)** I₂, PhI(O₂CCF₃)₂, CHCl₃, 70 °C, 21 h, 57 %; **d)** PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, 40 °C, 18 h, 20 %.

Eckbaustein **15** wurde im Anschluss in einer dreifachen *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion unter Standardbedingungen an Zentralfragment **19** gekuppelt, so dass **20** in einer Ausbeute von 67% erhalten wurde. Der offene, geschützte Vorläufer **20** besitzt im Vergleich zu Eckbaustein **15** eine höhrere Anzahl an CPD*i*PS-Gruppen, die einen signifikanten Einfluss auf die Polarität des Moleküls besitzen.^[88] So konnten sowohl typische Nebenprodukte wie das *Glaser*-Produkt (Homokupplungs-Produkt) von **15** als auch unverbrauchtes Edukt säulenchromatographisch einfach abgetrennt werden (Schema 9).



Schema 9: Synthese des offenen, geschützten Vorläufers 20: a) 19, Pd(PPh₃)₄, Cul, THF, Piperidin, 50 °C, 18 h, 67 %.

Für die Vorstufe der Zyklisierung wurden die CPD*i*PS-Schutzgruppen von **20** mittels TBAF-Lösung [1 M in THF] entschützt. Der offene Vorläufer **21** konnte in einer Ausbeute von 91 % erhalten werden (Schema 10). Die *Glaser*-Kupplung^[89] stellt den letzten Schritt der Synthese von **22** dar und wurde analog zur Synthesevorschrift von *Aggarwal et. al.*^[79] durchgeführt.



Schema 10: Synthese von **22**: **a)** TBAF-Lösung [1 M in THF], DCM, RT, 2 h, 91 %; **b)** PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, I₂, HN(iPr)₂, THF, 50 °C, 60 h, 44 %.

Sie profitiert vom kovalenten Templat-Effekt^[90], der die Nähe der intramolekularen Acetylengruppen für eine erfogreiche Kupplung begünstigt. Die Reaktion wurde unter Pseudo-Hochverdünnungsbedingungen durchgeführt, indem der offene Vorläufer bei 50 °C über einen Zeitraum von 60 h zu dem Gemisch des Katalysatorsystems, bestehend aus Pd(II), I_2 und Cu(I), unter basischen Bedingungen zugetropft wurde.

Abbildung 30 zeigt die normierten Molekulargewichtsverteilungen des Produktgemischs der Zyklisierungsreaktion (Rohprodukt), des isolierten MZ **22** und des offenen Vorläufers **21**. Es ist zu erkennen, dass die Molekularmasse des Produkts im Vergleich zu der des offenen Edukts abnimmt. Diese Beobachtung lässt auf eine Verringerung des hydrodynamischen Radius schließen und deutet folglich auf eine erfolgreiche Zyklisierung hin. Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilung des Rohprodukts zeigt, dass das Produkt unter den gewählten Bedingungen als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde. MZ **22** konnte anschließend mit Hilfe der *rec*GPC (*rec*, Recycling) in einer Ausbeute von 44 % als gelber Feststoff isoliert werden.



Abbildung 30: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, *vs.* PS), des Rohprodukts **22** der Zyklisierungsreaktion, des isolierten MZ **22** und des offenen Vorläufers **21** (PS, Polystyrol).

Es ist allerdings nicht erkennbar, ob der MZ vollständig an allen drei Seiten geschlossen ist. Der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums des offenen Vorläufers **21** in Spektrum a) mit dem entsprechenden Spektrum des angenommenen, geschlossenen MZ **22** in Spektrum b) zeigt eindeutig einen erfogreichen Ringschluss. Entscheidend ist das Fehlen des Acetylen-Signals im Produkt-Spektrum (siehe Abbildung 31, schwarzer Kasten). Dieses - aus Symmetriegründen als ein Singulett vorliegende – Acetylen-Signal (sechs endständige Alkine) ist im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts nicht vorhanden und bestätigt die erfolgreiche Synthese des geschlossenen Systems.



Abbildung 31: a) ¹H-NMR-Spektrum des offenen Vorläufers **21** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT) im Vergleich zu **b)** ¹H-NMR-Spektrum von **22** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT); mit * = Lösungsmittel.

Eine genauere Analyse des aromatischen Bereichs zeigt einzelne, kleinere Signale, die direkt neben den erwarteten Hauptsignalen auftreten. Um zu klären, ob es sich um einen konzentrationsabhängigen Effekt handelt, wurden bereits im Rahmen der eigenen Masterarbeit^[91] ¹H-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen. Abbildung 32 zeigt die verschiedenen Spektren bei Konzentrationen von **c**) 8 mg/mL, **d**) 5 mg/mL, **e**) 3 mg/mL, **f**) 2 mg/mL. Die gezeigten schwarz-gestrichelten Linien dienen als Orientierung für die Verschiebung der einzelnen Signale in das Tieffeld. Darüber hinaus sind die oben erwähnten kleineren Signale neben den Hauptsignalen in den schwarzen Kästen hervorgehoben. Sie werden ab einer Konzentration von 2 mg/mL sichtbar. Je geringer die Konzentration der untersuchten Probe ist, desto größer ist letztendlich die Verschiebung dieser Signale in das Tieffeld. Zur Veranschaulichung zeigt die mit einem "#" markierte gestrichelte Linie, dass das Hauptsignal mit abnehmender Konzentration in das kleinere Signal hineinwächst



Abbildung 32: Konzentrationsabhängige ¹H-NMR-Spektren von 22 bei Konzentrationen von: c) 8 mg/mL (700 MHz, CD₂Cl₂, RT), d) 5 mg/mL (400 MHz CD₂Cl₂, RT), e) 3 mg/mL (700 MHz, CD₂Cl₂, RT), f) 2 mg/mL (700 MHz, CD₂Cl₂, RT).

Es kann davon ausgegangen werden, dass diese auffallende Änderung der chemischen Verschiebungen und das Auftreten der kleineren Signale in diesem Fall als Folge der Aggregation in Lösung zu beobachten sind. Aggregation kann über die vom Propargylalkohol gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π Stapel-WW der aromatischen Einheiten auftreten. Diese Beobachtung der konzentrationsabhängigen chemischen Verschiebung ist in der Literatur bereits bekannt und wurde beispielsweise von *A. Mitra et al.* zuvor berichtet.^[92] In ihrer Studie kamen sie zu dem Schluss, dass die Anzahl der Moleküle, die Orientierungen im Aggregat und ihre gegenseitigen WW in Abhängigkeit von der Konzentration variieren, was sich wiederum in den veränderten chemischen Verschiebungen manifestiert.

Durch die im Vergleich zum Kohlenstoff vorliegende hohe Protonenanzahl des Moleküls, ist es besonders schwierig Aufschlüsse über die Präsenz von intermolekular verknüpften Oligomeren zu bekommen, da die Verschiebungen nahezu identisch sind und sich lediglich die Integrale unterscheiden würden. Letztere werden allerdings häufig trotz Normierung stark überschätzt und geben daher keine Aufschlüsse über absolute Zahlen. Eine massenspektrometrische Auswertung bestätigt letztendlich die erfolgreiche Synthese des gewünschten Produkts **22**. Es erfolgt eine eindeutige Zuordnung des Molekülsignals (siehe Abbildung 33). Bei den jeweiligen anderen Signalen handelt es sich um Matrixaddukte.



Abbildung 33: Massenspektrum (MALDI-TOF POS) von 22 und DCTB-Matrixaddukten.

5.1.1 STM-Untersuchungen von 22

In der Arbeitsgruppe von *Jester* wurden weiterhin STM-Messungen von **22** durchgeführt.^[91] Abbildung 34 zeigt die selbstorganisierten Monoschichten der Moleküle an der Flüssig/Fest-Grenzfläche von HOPG und TCB.



Abbildung 34: a) STM-Bild von **22**, 70.1 x 70.1 nm², $c = 3 \times 10^{-7}$ M in TCB, bei 80 °C für 20 s getempert, $V_s = -0.5$ V, $I_t = 44$ pA; **b)** Supramolekulares Modell von **22**. Gitterparameter $a = b = (10.6 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^\circ$; die Einheitszellen und die Hauptachsenorientierung des Substrats sind in rot bzw. weiß/schwarz dargestellt.

Bei einer Konzentration von 3×10^{-7} M in TCB wurde ein poröses Netzwerk beobachtet. Es wurden Gitterkonstanten von $a = b = (10.6 \pm 0.2)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$ ermittelt. Alle sechs Hexadecyloxy-Seitenketten sind entlang der Hauptachsenorientierung des HOPG ausgerichtet. Sechs der Polygone bilden eine hexagonale Pore. Der Propargylalkohol der intraannularen Einheit erscheint auf dem STM-Bild hell und lokalisiert (vgl. Abbildung 34 a). Die Geometrien des Rückgrats wurden aus einer kraftfeldbasierten Geometrieoptimierung abgeleitet. Die Alkoxyketten wurden entlang der Hauptachsen des Graphits ausgerichtet und das supramolekulare Modell wurde an die gemessenen Parameter angepasst (vgl. Abbildung 34 b).

5.2 Fulleren-Derivat F1 (lange Kette)

5.2.1 Synthese von MZ-4-F1

Die Synthese des eingesetzten Fullerenderivats **23** (*engl.* = [6,6]-*phenyl-C*₆₁-*butyric-acid*, PCBA) als Komponente der anstehenden *Steglich*-Veresterung erfolgte nach der Vorschrift von *K. Hashimoto*^[93]. Durch Hydrolyse der säurelabilen Methylestergruppe des kommerziell erhältlichen PCBM (*engl.* = [6,6]-*phenyl-C*₆₁-*butyric-acid-methylester*, PCBM) in Toluol konnte Carbonsäure **23** erhalten werden (Schema 11). Eine Trennung des Rohprodukts war angesichts der geringen Löslichkeit von **23** nicht möglich. Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, dass noch geringe Mengen PCBM enthalten waren, die eine weitere Umsetzung jedoch nicht negativ beeinflussen.



Schema 11: Entschützung von PCBM zu 23 (PCBA): a) HOAc (konz,), HCl_(aq) [konz.], Toluol, 116 °C, 20 h, 60%.
Die Veresterung von 22 mit 23 wurde im Anschluss analog zur Synthese von *G. Poluetkov*^[71]
bzw. analog der Vorschrift von *Wei et. al.*^[93] unter *Steglich*-Bedingungen durchgeführt.
Zielmolekül MZ-4-F1 konnte nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC in einer
Ausbeute von 17 % isoliert werden (Schema 12).



Schema 12: Veresterung von 22 unter Standard *Steglich*-Bedingungen zu Zielmolekül MZ-4-F1: a) 23, DMAP, DCC, DCM, 0 °C -> RT, 12 h, 17 %.

Eine anschließende GPC-Analyse zeigt, dass es sich bei dem isolierten Produkt um keine Reinsubstanz handelte. Das Elugramm zeigt weiterhin Peak-Maxima bei ca 11.1 x 10³ g/mol und 13.8 x 10³ g/mol, was auf ein Oligomerengemisch der Zielsubstanz schließen ließ. Um zu überprüfen, ob das Produkt unsauber abgetrennt wurde oder sich die Verbindung unter gegebenen Bedingungen zersetzte, wurde **MZ-4-F1** erneut mittels *rec*GPC aufgearbeitet. Abbildung 35 zeigt die normierte Molmassenverteilungen der isolierten Zielverbindung vor und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vergleich zu der des Edukts. Es wurde ein im Vergleich zum Edukt mit einer höheren molekularen Masse vorliegendes Signal als Hauptprodukt isoliert. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei einer Entnahme der Probe unmittelbar nach der Fraktionierung des Produks, das heißt der verdünnten Probe ohne vorheriges Entfernen des Lösungsmittels, ein sauberes Signal erhalten wurde. Erst nach Entfernen des Lösungsmittels der untersuchten Probe unter vermindertem Druck und hoher Wasserbadtemperatur, kamen weitere Signale hinzu. Es wurde weder versucht, das Lösungsmittel ohne Wasserbadtemperatur zu entfernen noch die entstandenen Nebenprodukte zu isolieren bzw. weiter zu untersuchen.



Abbildung 35: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS), des Edukts **22**, des isolierten Produkts **MZ-4-F1** vor und nach Entfernen des Lösungsmittels.

Der in Abbildung 36 vergrößerte NMR-Ausschnitt zeigt die durch einen Kasten gekennzeichneten Protonen-Signale. Sie können eindeutig der Propylkette zwischen Ester-Funktion und Fulleren-Einheit zugeordnet werden, was auf eine kovalente Knüpfung des Fulleren-Derivats an den MZ schließen lässt.



10 3.05 3.00 2.95 2.90 2.85 2.80 2.75 2.70 2.65 2.60 2.55 2.50 2.45 2.40 2.35 2.30 2.25 2.20 2.15 2.10 2.05 2.00 1.95 1.90 1.85 1.80 **Abbildung 36:** ¹H-NMR-Spektrum-Ausschnitt von **MZ-4-F1** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT).

Ob das Fulleren-Derivat nun kovalent an den MZ gebunden ist oder in einer der drei Bindungstaschen des makrozyklischen Rückgrats coadsorbiert, ist bislang noch unklar. Massenspektrometrische Messung zeigen, dass im <u>positiven</u> MALDI-Modus (Abbildung 37 a) das Molekülionensignal M^{+•} als Hauptsignal bei m/z = 5243.5 (erwarteter Wert m/z = 5243.97) vorliegt. Ebenso sind die charakteristischen Matrix-(DCTB)-Aggregate zu erkennen. Nichtkovalente bzw. coadsorbierte Aggregate zwischen Fulleren und Mz bilden im <u>negativen</u> MALDI-Modus typischerweise Radikalanionen [M + *n* Ma]^{-•}. Sie neigen dazu labil zu sein und fragmentieren leicht während der Messungen. Das Hauptsignal bei m/z = 5244.7 in Abbildung 37 b) wurde Zielverbindung **MZ-4-F1** zugeordnet und weist keine Frgamentierung auf. Es beweist eine kovalente Knüpfung des Fulleren-Derivats.



Abbildung 37: Massen-Spektrum von MZ-4-F1 und den jeweiligen Matrix-(DCTB)-Addukten: a) MALDI-TOF POS; b) MALDI-TOF NEG.

5.2.2 STM-Untersuchungen von MZ-4-F1

Abbildung 38 zeigt eine unkalibrierte Übersichts-STM-Aufnahme von **MZ-4-F1** bei einer Konzentration von 1×10^{-7} M und einer Spannung von -1.2 V. Anders als bei STM-Aufnahmen von **MZ-3-F1** (vgl. Abbildung 25 a), bei denen die Fullerene deutlich sichtbar sind, sind es in Abbildung 38 lediglich vereinzelte *,Scratches'*, die auf Fullerene mutmaßen ließen. Bei einer Konzentration von 1×10^{-6} M in TCB wurde ein poröses Netzwerk beobachtet (Abbildung 39 a). Analog zu **MZ-3-F1** (kleiner *Spacer*) liegt ebenfalls das erwartete Parkettierungsmuster einer Bienenwabenstruktur vor. Sechs MZ bilden eine Wabe. Jedes Polygon interdigitiert dabei mit drei weiteren. Der helle Punkt in der Mitte der Polygone entspricht jeweils der intraannularen Einheit. Es wurden Gitterkonstanten von $a = b = (10.5 \pm 0.3)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 3)^{\circ}$ ermittelt. Alle sechs Hexadecyloxy-Seitenketten sind entlang der Hauptachsenorientierung des HOPG ausgerichtet (vgl. Abbildung 39 b).



Abbildung 38: Unkalibrierte Übersichts-STM-Aufnahme von **MZ-4-F1**: $170 \times 75.2 \text{ nm}^2$, $c = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ in TCB, $V_s = -1.2 \text{ V}$, $I_t = 8 \text{ pA}$.



Abbildung 39: a) STM-Bild von **MZ-4-F1**, zoom 467 x 467, 50 x 50 nm², $c = 1 \times 10^{-6}$ M in TCB, bei 80 °C für 20 s getempert, $V_S = -0.7$ V, $I_t = 30$ pA; **b)** Supramolekulares Modell von **MZ-4-F1**. Gitterparameter $a = b = (10.5 \pm 0.3)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 3)^\circ$, $\gamma(a,d_1) = (29 \pm 3)^\circ$; die Einheitszellen und die Hauptachsenorientierung des Substrats sind in rot bzw. weiß/schwarz dargestellt.

Trotz eindeutiger MALDI-Messungen, die auf eine erfolgreiche Veresterung schließen lassen, kann eine erfolgreiche Verknüpfung via STM nicht visualisiert werden. Gründe hierfür können folgende sein: Zum einen wurden die STM-Aufnahmen zu **MZ-3-F1** bei einer anderen Vorspannung gemessen. Unterschiedliche Spannungen zeigen unterschiedliche Moleküle, was zu messabhängigen Ergebnissen führt. Weiterhin besitzt **MZ-4-F1** aufgrund seiner längeren *Spacer*-Einheit eine erhöhte Beweglichkeit (Radius) des Fullerens, weshalb es zu einer statistisch gesehen geringeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Fullerens zwischen Spitze und Probe kommen kann. Ebenso muss die Tatsache beachtet werden, dass es duch Licht und Aufbereitung (Hitzezufuhr) bzw. "Probenhandling/Wartezeiten" bis zur Messung zu Zersetzung kommen kann, was sich mit den Beobachtungen der GPC-analytischen Betrachtung deckt. Darüber hinaus geben die STM-Messungen keine quantitativen Aussagen über die Zusammensetzung eines Produktgemisches. Schon kleinste Mengen einer Verunreinigung können das STM-Bild dominieren.

5.2.3 Fazit

Der offene Vorläufer konnte über eine Zyklooligomerisierung unter Pseudo-Hochverdünnungs-Bedingungen erfogreich geschlossen werden. Die kovalente Knüpfung der funktionalen Einheit eines Fulleren-Derivats wurde wie zu erwarten auch bei Verlängerung des *Spacers* über eine *Steglich*-Veresterung zugänglich gemacht. Zielverbindung **MZ-4-F1** konnte in begrenzten Mengen mittels *rec*GPC isoliert und anschließend durch NMR-Spektroskopie und MALDI-MS nachgewiesen werden. STM-Aufnahmen zeigen das erwartete Packungsmuster des makrozyklischen Rückgrates, jedoch nicht die für Fullerene typischen *,Scratches*⁴ im Bild. Analytische GPC-Messungen belegen eine Zersetzung der Zielverbindung bereits durch eine Aufarbeitung der Substanz unter Standardbedingungen.

Weiterhin wurde nach Fertigstellung der Zielverbindung in der Arbeitsgruppe *Grimme* eine MD-Simulation durchgeführt. Ein Standbild aus dieser zeigt deutlich, wie sich der Fulleren-Substituent trotz verlängerter *Spacer*-Einheit durch dynamische Eigenbewegungen auf der Oberfläche ablegt (Abbildung 40). Somit ist eine gewünschte Entkopplung der funktionalen Einheit von der Oberfläche nicht gegeben.



Abbildung 40: Standbild einer für **MZ-4-F1** (Fulleren-Derivat mit langer Kette) quantenchemisch berechneten MD-Simulation, durchgeführt von der Arbeitsgruppe *Grimme*.

5.3 Fulleren-Derivat F2 (kurze Kette)

Um auszuschließen, dass die Propargyl-Kette des PCBM-Fulleren-Derivats, die Esterfunktion und Fulleren miteinander verbindet, dem System zu viel "Spiel" in der dynamischen Eigenbewegung gibt, wurde als funktionale Einheit das in Abbildung 41 dargestellte Fulleren-Derivat F2 verwendet. Dieses besitzt keine Kette als Verbindungseinheit und verkürzt somit den Weg des Fullerens zur Oberfläche.



Abbildung 41: Strukturformel (1,2-Methanofulleren C₆₀)-61-Carbonsäure.

5.3.1 Synthese & Charakterisierung des Testsystems TS-F2

Um die Ausbeute der Veresterungsreaktion zu erhöhen, wurde statt der Carbonsäure eine Umsetzung mit dem wesentlich reaktiveren Carbonsäurechlorid gewählt. Carbonsäuren besitzen aufgrund ihrer Resonanzstrukturen eine besondere Stabilität und müssen für einen nukleophilen Angriff aktiviert werden, beispielsweise durch Zugabe von DMAP und DCC. Carbonsäurechloride hingegen besitzen durch die starken negativen induktiven Effekte des Chlors eine besonders aktive Carbonylfunktion und gelten als sehr reaktiv in Bezug auf nukleophile Angriffe. Die Veresterung über das Carbonsäurechlorid wurde vorerst anhand eines Testsystem überprüft. Dafür wurde ein im Arbeitskreis *Höger* von *G. Poluektov* bereits synthetisierter, offenkettiger Tripod verwendet. Dieser Tripod hat die Form eines Dreiarmsternmoleküls und besitzt wegen des fehlenden Zyklooligomerisierungs-Schritts einen einfachen synthetischen Zugang als Testverbindung. Er bietet gleichzeitig die Möglichkeit zur Oberflächenparkettierung durch Bildung von 3D-Suprastrukturen auf der HOPG-Oberfläche, um die Anbindung einer funktionalen Gruppe in die dritte Dimension zu untersuchen.

Die Synthese von **TS-F2** beginnt mit der Umsetzung der kommerziell erhältlichen Carbonsäure mit Thionylchlorid zum Carbonsäurechlorid **24** (Schema 13).^[94]



Schema 13: Umsetzung zum Säurechlorid 24: a) SOCl₂, DCM/1,4-Dioxan (1:1), Reflux, 20 h, 72 %.

Die Verknüpfung zu **TS-F2** wurde anschließend analog der Synthesevorschrift von *S. Kazuhiko*^[95] durchgeführt. Eine Umsetzung des Propargylalkohols des Tripods mit Carbonsäurechlorid **24** unter Zugabe von DMAP als Base führte zur Bildung der gewünschten Zielstruktur (Schema 14).



Schema 14: Veresterung über das Carbonsäurechlorid zu TS-F2: a) 24, DMAP, PhBr, 1,2-Dichlorbenzol, RT, 11 h, 41 %.

Ein erster Blick auf die Elugramme der analytischen GPC-Messungen in Abbildung 42 zeigen, dass die Umsetzung zum Testsystem **TS-F2** erfolgreich gewesen sein könnte. Es wurde ein im Vergleich zum Edukt mit einer höheren molekularen Masse vorliegendes Signal als Hauptprodukt isoliert. Weiterhin zeigte sich, dass auch hier das Testsystem in Verbindung mit Fulleren-Derivat F2 unter normalen Aufarbeitungsprozessen nicht stabil zu sein schien. So konnten ebenfalls Nebenprodukte als kleine Signale höherer molekularer Masse nach Entfernen des Lösungsmittels mit hoher Wasserbadtemperatur beobachtet werden. Nach Entnahme der Probe unmittelbar nach der Fraktionierung des Produks, traten keine dieser Signale auf.



Abbildung 42: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS), des Edukts GP-319, des isolierten Produkts TS-F2 vor und nach Entfernen des Lösungsmittels.

Das NMR-Spektrum bestätigt anschließend die erfolgreiche Veresterung. Abbildung 43 zeigt den direkten Vergleich der beiden NMR-Spektren zwischen Edukt und Produkt. Zum einen verschiebt sich das Singulett-Signal der CH₂-Gruppe des Propargylalkohols des Edukts bei 4.49 ppm durch den stark negativen mesomeren Effekt der Estergruppe ins Tieffeld. Dadurch überlagert es sich mit dem Singulett-Signal der 12 Benzylprotonen; das Interal bei 4.99 ppm wird von 12 auf 14 Protonen erhöht. Zum anderen erfahren die aromatischen Protonen der *Spacer*-Einheit einen Hochfeldshift. Eine eindeutige Bestätigung liefert das neue Singulett-Signal (siehe Abbildung 43 b, schwarzer Kreis) mit einem 1-Protonen-Integral für die kovalente Knüpfung des Fulleren-Derivats an den Tripod.



Abbildung 43: ¹H-NMR-Spektrum von: a) Edukt GP-319 (500 MHz, CDCl₃, RT.); b) Testsystem TS-F2 (400 MHz, CDCl₃, RT).

Darüber hinaus zeigt die massenspektrometrische Analyse mittels MALDI-TOF die erfolgreiche Synthese des gewünschten Produkts **TS-F2** in Verbindung mit Isotopenmustern von Na/K-Addukten.

STM-Aufnahmen in Abbildung 44 zeigen eine von der funktionalen Verknüpfung substitutionsunabhängige erwartet Parkettierung zweidimensionaler Kristalle wie es *G. Poluektov* innerhalb seiner Dissertationsarbeiten bereits belegen konnte.^[71] STM-Aufnahmen in b) und c) zeigen besonders gut die visualisierten Fulleren-Substituenten.



Abbildung 44: Unkalibrierte STM-Aufnahme von **TS-F2** in TCB. Alle Proben wurden bei 80 °C für 20 s getempert: a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -0.7$ V, $I_t = 24$ pA; b) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -1$ V, $I_t = 24$ pA; c) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -0.8$ V, $I_t = 16$ pA.



Abbildung 45: a) STM-Bild von **TS-F2**, zoom 464 x 464, 25 x 25 nm², $c = 1 \times 10^{-6}$ M in TCB, bei 80 °C für 20 s getempert, $V_s = -0.8$ V, $I_t = 35$ pA; **b)** Supramolekulares Modell von **TS-F2**. Gitterparameter $a = (8.6 \pm 0.3)$ nm, $b = (6.4 \pm 0.3)$ nm und $\gamma(a,b) = (57 \pm 2)^\circ$, $\gamma(b,d_1) = (26 \pm 2)^\circ$; die Einheitszellen und die Hauptachsenorientierung des Substrats sind in rot bzw. weiß/schwarz dargestellt.

Bei einer Konzentration von 1×10^{-6} M in TCB wurde ein poröses Netzwerk beobachtet (Abbildung 45 a). Es wurden Gitterkonstanten von $a = (8.6 \pm 0.3)$ nm, $b = (6.4 \pm 0.3)$ nm und $\gamma(a,b) = (57 \pm 2)^{\circ}$ ermittelt. Sechs der Polygone bilden eine verzerrte hexagonale Pore (vgl. Abbildung 45 b).

5.3.2 Synthese von MZ-4-F2

Die Synthese der Zielverbindung **MZ-4-F2** erfolgte ebenfalls über den Propargylalkohol-Vorläufer **22** (Schema 15). Fulleren-Derivat **24** wurde analog der Reaktionsbedingungen zu **TS-F2** umgesetzt. Nach anschießender Aufarbeitung mittels *rec*GPC konnte **MZ-4-F2** in einer Ausbeute von 68 % als brauner Feststoff erhalten werden.



Schema 15: Veresterung des Fulleren-Substituenten zu Zielverbindung MZ-4-F2: a) 24, DMAP, PhBr, RT, 16 h, 68 %.

Analytische GPC-Messungen in Abbildung 46 deuten darauf hin, dass das Produkt als Hauptprodukt der Veresterung erhalten wurde. Vollständigkeitshalber zeigen die Messungen weiterhin, dass auch hier analog der anderen Fullern-verknüpften Verbindungen vor Entfernen des Lösungsmittels ein sauberes Signal vorlag und es nachher zur Bildung von Nebenprodukten kam. Auch hier wurde weder versucht, das Lösungsmittel ohne Wasserbadtemperatur zu entfernen noch die entstandenen Nebenprodukte zu isolieren bzw. weiter zu untersuchen.



Abbildung 46: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS), des Edukts 22, des isolierten Produkts MZ-4-F2 vor und nach Enfternen des Lösungsmittels.

Das NMR-Spektrum in Abbildung 47 zeigt eine erfolgreiche Veresterung. Analog zu **TS-F2** liegt ein neues Singulett-Signal (siehe Abbildung 47, schwarzer Kasten) mit einem 1-Protonen-Integral vor.



8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 **Abbildung 47:** ¹H-NMR-Spektrum von **MZ-4-F2** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT); mit * = Lösungsmittel.

Darüber hinaus bestätigt die massenspektrometrische Analyse mittels MALDI-TOF die erfolgreiche Synthese des gewünschten Produkts. Es ist allerdings bereits eine signifikante Fragmentierung des MZ bzw. diverse Nebenprodukte zu erkennen.

Fullerene sind bekannte Photosensibilisatoren, die fähig sind als photochemischer Katalysator zu fungieren. Wenn C_{60} mit sichtbarem Licht bestrahlt wird, kann es vom Grundzustand S₀ in einen kurzlebigen, angeregten Singulett-Zustand S₁ übergehen (siehe Abbildung 48). S₁ zerfällt schnell in den energetisch tiefer liegenden, dafür langlebigeren (50-100 µs) Triplett-Zustand T₁ (vgl. Gleichung 1). Dieser Übergang wird als <u>Intersystem-Crossing</u> (ISC) bezeichnet und findet strahlungslos statt.

$${}^{0}C_{60} + h\nu \to {}^{1}C_{60^{*}} \to {}^{3}C_{60^{*}} \tag{1}$$

$${}^{3}C_{60*} + {}^{3}O_{2} \rightarrow C_{60} + {}^{1}O_{2*} \tag{2}$$

Sauerstoff liegt in seinem Grundzustand als Triplett vor (${}^{3}O_{2}$). In Gegenwart von ${}^{3}C_{60*}$ kommt es zu einem Quenchen dieses Fulleren-T₁-Zustands und Singulett-Sauerstoff (${}^{1}O_{2}$) wird generiert (vgl. Gleichung 2).^[96] Singulett-Sauerstoff ist ein reaktives und starkes Oxidationsmittel, das jederzeit in der Lage ist mit dem naheliegenden MZ zu reagieren, was im Umkehrschluss zu den beobachteten Zersetzungsprodukten der 3 diskutierten Endstufen führen kann. Erhöhte Temperaturen während der Aufarbeitung fördern diesen Prozess.



Abbildung 48: Schematische Darstellung von Fullerenen als Photosensibilisatoren.

5.3.3 STM-Untersuchungen von MZ-4-F2

Abbildung 49 zeigt unkalibrierte STM-Aufnahmen von **MZ-4-F2** bei einer Spannung von jeweils -1.2 V. Analog zu **MZ-4-F1** liegt bei einer Konzentration von 1 × 10⁻⁷ M ebenfalls das erwarteten Parkettierungsmuster einer Bienenwabenstruktur vor. Sechs MZ bilden eine Wabe. Jedes Polygon interdigitiert dabei mit drei weiteren. Der helle Punkt in der Mitte der Polygone entspricht jeweils der intraannularen Einheit. Analog zu **MZ-4-F1** sind in Abbildung 49 a) und b) lediglich vereinzelte *,Scratches*⁴ sichtbar, die auf Fullerene mutmaßen ließen. Gründe hierfür können ebenfalls wie zuvor bei **MZ-4-F1** diskutiert, eine andere Vorspannung, die größere *Spacer*-Länge sowie das Probenhandling bzw. Fragmentierung sein.



Abbildung 49: Unkalibrierte STM-Aufnahme von **MZ-4-F2**. Alle Proben wurden bei 80 °C für 20 s getempert: **a**) zoom 306 x 306, 65.7 x 65.7 nm², $c = 1 \times 10^{-7}$ M in TCB, $V_s = -1.2$ V, $I_t = 43$ pA; **b**) Übersichts-Aufnahme: 121 x 121 nm², $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_s = -1.2$ V, $I_t = 23$ pA.

5.3.4 Fazit

Die kovalente Knüpfung der funktionalen Einheit eines Fulleren-Derivats wurde diesmal über das aktivere Carbonsäurechlorid in höherer Ausbeute im Vergleich zur vorherigen Steglich-Veresterung durchgeführt. Zielverbindung MZ-4-F2 konnte im Anschluss in begrenzten Mengen mittels recGPC isoliert und anschließend durch NMR-Spektroskopie und MALDI-MS nachgewiesen werden. Diesmal zeigen neben STM-Messungen auch MALDI-Messungen eine Zersetzung der Zielverbindung. Bei letzterem wird gemutmaßt, dass die benötigte Laserenergie während der Messung dazu schon ausreicht. STM-Aufnahmen zeigen weiterhin das erwartete Packungsmuster des makrozyklischen Rückgrates, jedoch nicht die für Fullerene typischen ,Scratches' im Bild. Analiytische GPC-Messungen belegen eine Zersetzung der Zielverbindung bereits durch Standard-Aufarbeitungsprozesse. Weiterhin wurden nach Fertigstellung der Zielverbindung in der Arbeitsgruppe Grimme eine MD-Simulation durchgeführt. Ein Standbild aus dieser zeigt deutlich wie sich der Fulleren-Substituent trotz verlängerter *Spacer*-Einheit und verkürzter Verbindungskette durch dynamische Eigenbewegungen auf der Oberfläche ablegt (Abbildung 50). Somit ist eine gewünschte Entkopplung der funktionalen Einheit von der Oberfläche auch bei dieser Zielverbindung nicht gegeben. Die Umsetzung der kovalenten Bindungknüpfung von Fulleren-Derivaten an die intraannulare Einheit des MZ über unterschiedliche Veresterungen konnte erfolgreich realisiert werden. Unter Standard-Aufarbeitungsbedingungen stellen sich die Zielmoleküle allerdings als nicht stabil heraus, was die Verwendung von Fulleren-Derivaten als funktionale Einheit zukünftig in Frage stellt.



Abbildung 50: Standbild einer für **MZ-4-F2** (Fulleren-Derivat mit kurzer Kette) quantenchemisch berechneten MD-Simulation, durchgeführt vom Arbeitskreis *Grimme*.

6. Synthese & Charakterisierung der Perylen-Derivate

6.1 Vorüberlegung

Der Fokus beim Design einer neuen Zielverbindung liegt weiterhin bei einer elektronischen Entkopplung der kovalent gebundenen funktionalen Einheit von der Oberfläche. Bei Fullerenen handelt es sich um sterisch anspruchsvolle, sphärische Kugeln. Sowohl STM-Aufnahmen als auch MD-Simulationen veranschaulichten ihr großes Maß an Beweglichkeit, was eine permanente Entkopplung des Substituenten von der Oberfläche erschwert. Gesucht wird ein Substituent ohne flexible Gruppen, welcher unmittelbar an die *Spacer*-Einheit geknüpft werden kann und möglichst planar als Einheit in die Volumenphase ragt. Farbstoffe wie <u>P</u>erylen<u>m</u>ono<u>i</u>mide (PMI) zählen zu der Klasse der Rylenfarbstoffe und eignen sich durch ihr polycyclisches, aromatisches Gerüst dazu besonders gut. Der Farbstoff ist synthetisch einfach zugänglich, modifizierbar und sollte in STM-Aufnahmen visualisierbar sein. Es wird das alkylierte Perylenmonoimid in Abbildung 51 verwendet, da sterisch anspruchsvolle Reste wie längere, verzweigte Alkylketten eine Stapelung der π -Systeme verhindert und sich somit die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verbessert.^{[97][98]} Weiterhin besitzt PMI durch die Einführung der Imidstruktur gegenüber einer einfachen Perylenstruktur eine erheblich bessere Photostabilität.



Abbildung 51: a) Strukturformel des alkylierten Perylenmonoimids mit Iod-Substituent 35; b) Strukturformel der neuen Zielverbindung MZ-5-P; c) Strukturmodell (oben: Draufsicht, unten: parallel zur Oberfläche).

Der Substituent soll kovalent über eine neue C-C-Bindungsknüpfung an die *Spacer*-Einheit gebunden werden. Retrosynthetisch betrachtet soll die Substitution über eine *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung erfogen. Dabei wird ein sp-hybridisierter Kohlenstoff-Rest (Alkin) Palladium-katalysiert mit einem sp²-hybridisierten Kohlenstoff-Rest (Arylhalogenid)

gekuppelt. Der *Spacer* bleibt mit einer Höhe von $h_2 = 15.3$ Å unverändert zu **MZ-4-F1** und **MZ-4-F2**. Weiterhin wurde eine GFN-FF-Rechnung von **MZ-5-P1** ebenfalls in der Arbeitgruppe *Grimme* durchgeführt. Es wurden analog zu vorherigen Rechnungen die gleichen Bedingungen eines GBSA-Lösungsmittelkontinuums mit THF auf Graphen (C₉₂₄H₈₄) angenommen. Die Rechnung ergab, dass es bei der gewählten Zielverbindung über den gesamten Simulationszeitraum von 1 ns zu Verformungen der *Spacer*-Einheit kommt. Im Unterschied zu MD-Simulationen von **MZ-4-F1** und **MZ-4-F2** wird allerdings zu keinem Zeitpunkt eine Adsorption der Perylen-Einheit weder auf der HOPG-Oberfläche noch auf dem Rand des MZ beobachtet (siehe Abbildung 52 a-d).



Abbildung 52: Verschiedene Zustandformen/Standbilder von MZ-5-P1 aus der MD-Simulation.

PMI besitzt aufgrund seiner ähnlichen Struktur eine hohe Affinität zu Graphen. Es war zu diesem Zeitpunkt also noch unklar, ob die PMI-Einheit Einflüsse auf die Adsorptionseigenschaften des makrozyklischen Rückgrats hat und diese verändern würde. Zudem war nicht klar, ob durch die hohe Erhebung des Perylens aus der Graphitebene eine STM-Visualisierung noch möglich ist. Als Farbstoff besitzt Perylen weiterhin optische Eigenschaften, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert werden.

Abbildung 53 stellt eine übersichtliche Modellentwicklung einer erwünschten Oberflächenentkopplung des Substituenten dar.



Abbildung 53: Modellübersicht zur zeitlichen Entwicklung der Zielverbindungen für eine erfolgreiche elektronische Entkopplung der funktionalen Einheit von der Oberfläche.

Teile der Ergebnisse des folgenden Kapitels wurden bereits von Höger et. al. veröffentlicht.^[99]

6.2 Synthese Perylen-Derivat **MZ-5-P** (Phenylen-Acetylen-Spacer)

Anders als bei der bisherigen Fullerenverknüpfung *via* Esterbildung über eine Alkohol-Funktion soll hier die Bindungsknüpfung zwischen *Spacer* und funktionaler Einheit über die Übergangsmetall-katalysierte Kupplung eines terminalen Alkins erfolgen.

Die Synthese von Zentralfragment **27** beginnt mit der Umsetzung des kommerziell erhältlichen 1,4-Diiodbenzols, welches in einer statistischen ,one-pot' Reaktion mit zwei verschiedenen Alkinen gleichzeitig über eine *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion umgesetzt werden konnte. Beide Alkine besitzen jeweils unterschiedliche Schutzgruppen (Schema 16). Für die Generierung eines terminalen Acetylens zur abschließende Perylen-Kupplung wurde statt der vorherigen Propargylgruppe aus retrosynthetischen Aspekten 2-Methyl-3-butyn-2-ol verwendet. Dieses bleibt während der Abspaltungen übriger Silylschutzgruppen stabil und kann in einer letzten Entschützung unter stark basischen Bedingungen schließlich als Propan-2-on abgespalten werden. **25** konnte nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 49 % erhalten werden. Nach selektiver Entschützung der T*i*PS-Silylschutzgruppe mittels TBAF-Lösung [1 m in THF] wurde Verbindung **26** in einer Ausbeute von 95 % erhalten. Das freie Acetylen konnte im

Anschluss ebenfalls über eine statistische *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion zur intraannularen Einheit **27** in einer Ausbeute von 24 % umgesetzt werden.



Schema 16: Synthese der intraannularen Einheit **27**: **a)** 2-Methyl-3-butin-2-ol, T*i*PS-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, 40 °C, 20 h, 49 %; **b)** TBAF-Lösung [1 M in THF], DCM, RT, 20 h, 95 %; **c) 18**, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, 40 °C, 18 h, 24 %.

Zentraleinheit **27** wurde im Folgenden mit dem bereits fertigen Eckbaustein **15** (vgl. Kapitel 4) über eine dreifache *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung zum geschützten offenen Vorläufer **28** in einer Ausbeute von 73 % umgesetzt (Schema 17). Nach Entschützung der CPD*i*PS-Schutgruppe *via* TBAF-Lösung [1 M in THF], wurde der offene Vorläufer **29** für die anstehende Zyklooligomerisierung in einer Ausbeute von 57 % erhalten.



Schema 17: Synthese des offenen Vorläufers **29**: **a) 27**, Pd(PPh₃)₄, Cul, THF, Piperidin, 50 °C, 18 h, 73 %; **b)** TBAF-Lösung [1 м in THF], DCM, RT, 3 h, 57 %.

Der offene Vorläufer wurde anschließend analog zur Zyklooligomerisierung von **22** mittels *Glaser*-Kupplungen geschlossen. Die Kupplungen wurde unter PseudoHochverdünnungsbedingungen durchgeführt, indem der offene Vorläufer über einen Zeitraum von 60 h zu dem Gemisch des Katalysatorsystems bestehend aus Pd(II), I₂ und Cu(I) unter basischen Bedingungen bei 50 °C zugegeben wurde (Schema 18).



Schema 18: Synthese von 30 :a) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, I₂, HN(*i*Pr)₂, THF, 50 °C, 60 h, 32 %.

Abbildung 54 zeigt die normierte Molekulargewichtsverteilung des Produktgemischs der Zyklisierungsreaktion (Rohprodukt), des isolierten MZ **30** und des offenen Vorläufers **29**. Es ist zu erkennen, dass die Molekularmasse des Produkts im Vergleich zu der des offenen Vorläufers abnimmt. Diese Beobachtung lässt auf eine Verringerung des hydrodynamischen Radius schließen und deutet ebenfalls auf eine erfolgreiche Zyklisierung unter Bildung der Diacetylene hin. Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilung des Rohprodukts zeigt weiterhin, dass das Produkt unter den gewählten Bedingungen als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde. MZ **30** konnte nach Aufarbeitung mittels *rec*GPC in einer Ausbeute von 32 % als gelber Feststoff erhalten werden.



Abbildung 54: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS), des Rohprodukts 30 der Zyklisierungsreaktion, des isolierten MZ 30 und des offenen Vorläufers 29.

Es ist allerdings nicht erkennbar, ob der MZ vollständig an allen drei Seiten geschlossen ist. Der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums des offenen Vorläufers **29** in Spektrum a) mit dem entsprechenden Spektrum des angenommenen, geschlossenen MZ **30** in Spektrum b) zeigt eindeutig einen erfogreichen Ringschluss. Entscheidend ist das Fehlen des Acetylen-Signals im Produkt-Spektrum (siehe Abbildung 55, schwarzer Kasten). Dieses - aus Symmetriegründen als ein Singulett vorliegende – Acetylen-Signal (sechs endständige Alkine) ist im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts nicht vorhanden und bestätigt die erfolgreiche Synthese des geschlossenen Systems.



Abbildung 55: ¹H-NMR-Spektrum von: **a)** offener Vorläufer **29** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT) im Vergleich zu **b)** MZ **30** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT); mit * = Lösungsmittel.

Abbildung 56 zeigt weiterhin eine komplette Übereinstimmung der massenspektrometrisch erhaltenen Isotopenmuster zwischen experimentell ermittelten in a) und berechneten Werten in b). Das Produktsignal liegt bei m/z = 4389.5.



Abbildung 56: Massenspektrum (MALDI-TOF POS, DCTB-Matrix) von a) Isotopenmuster des isolierten MZ 30; b) berechnetes Isotopenmuster für MZ 30.

Nach erfogreicher Synthese des MZ, wird in Schema 19 die Synthese des Iod-substituierten PMI-Derivats dargestellt. Sie beginnt mit der reduktiven Aminierung von kommerziell erhältlichem Tridecan-7-on zum Amin **31** in einer Ausbeute von 98 %. Dieses wurde anschließend mit 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid über eine doppelte Imidbildung zu **32** umgesetzt (89 %). Anschließende einseitige Verseifung mit Kaliumhydroxid führte in einer Ausbeute von 43 % zu **33**. Farbstoff **35** konnte schließlich nach Decarboxylierung von **33** durch Cu-Bronze zu **34** und anschließender Iodierung nach der Vorschrift von *Langhals*^[100] und Unterstützung von *U. Müller* in einer Ausbeute von 30 % als roter Feststoff erhalten werden.



Schema 19: Synthese des Alkyl-substituierten PMI-Derivats **35**: **a**) Ammoniumacetat, MeOH, NaBH₃CN, RT, 90 h, 98 %; **b**) Imidazol, 180 °C, 5 h, 89 %; **c**) KOH, ^tBuOH, 100 °C, 45 min, 48 %; **d**) Cu-Bronze, 3-Methylpyridin, 175 °C, 24 h, 43 %; **e**) I₂, H₅IO₆, HOAc, H₂SO₄, CHCl₃, 85 °C, 24 h, 30 %.

Nach Entschützung der *Spacer*-Einheit von **30** durch basische Abspaltung von Propan-2-on mittels Bu₄NOH, wurde das terminale Alkin **36** in einer Ausbeute von 62 % erhalten. Im darauffolgenden Syntheseschritt wurde **36** über eine *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung mit **35** zur gewünschten Zielverbindung umgesetzt (Schema). Nach Aufarbeitung mittels *rec*GPC wurde **MZ-5-P** in einer Ausbeute von 30 % als roter Feststoff isoliert.



Schema 56: Synthese von Zielverbindung **MZ-5-P: a)** Bu₄NOH (1 M in MeOH), Toluol, 75 °C, 2 h, 62 %; **b) 35**, Pd(PPh₃)₄, Cul, THF, Piperidin, RT, 18 h, 30 %.

Analytische GPC-Messungen in Abbildung 57 zeigen die saubere Isolierung der Zielstruktur mit Perylenverknüpfung, sowie - anders als bei den MZ mit Fullerenverknüpfung - eine auch nach zwei Tagen nachweisliche Stabilität der Verbindung. Damit ist ein Erfolg von dreidimensionalen MZ zur Oberfächenfunktionalisierung in Bezug auf ihre Beständigkeit geglückt.



Abbildung 57: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS), von MZ **36** und dem isolierten Produkt **MZ-5-P** vor und nach Enfternen des Lösungsmittels und anschließender zweitägier Lagerung unter Standardbedingungen.

Ausschnitte verschiedener NMR-Spektren in Abbildung 58 (schwarzer Kasten) zeigen ebenfalls, dass das in a) bei 3.7 ppm auftretende Acetylen-Signal des Edukts im Produkt-Spektrum b) nicht mehr vorhanden ist. Weiterhin kennzeichnen die gestrichelten Pfeile in Spektrum c) die für eine erfolgreiche Perylenverknüpfung vorliegenden, verschobenen Signale der Perylen-Einheit in Spektrum b). Das Protonen-Signal des unmittelbar gebundenen *N*-Alkyl-Kohlenstoffs (N-C-<u>H</u>) wird dabei von dem Satellitensignal des Lösungsmittels überlagert.



Abbildung 58: ¹H-NMR-Spektrum von: **a)** Edukt **36** (400 MHz, CD₂Cl₂, RT); **b)** Produkt **MZ-5-P** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT); **c) 35** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT); mit * = Lösungsmittel und R = makrozyklische Rückgrat mit *Spacer*-Einheit.

MALDI-Messungen ergaben zusätzlich, dass das Hauptsignal bei m/z = 4836.8 und die weiteren Signale den dazugehörigen Matrix-(DCTB)-Addukten der Zielverbindung zugeordnet werden konnten. Der *Spacer* konnte somit erfolgreich an das Perylen-Derivat gekuppelt werden. Unerfreulicherweise konnte anhand von Messungen mit erhöhter Laserstärke (30 %, 21 % Laserstärke bei normalen Messung) eine Erklärung des auftretenden Nebensignals X bei m/z = 4436.5 infolge von Fragmentierung des Hauptprodukts ausgeschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei X um eine bisher ungeklärte Verunreinigung handelt. Signal m/z = 4686.6 entspricht einem gebildeten Matrix-(DCTB)-Addukt der Verunreinigung X (vgl. Abbildung 59). Die Verunreinigung konnte trotz wiederholten Aufreinigungsversuchen mittels *rec*GPC nicht entfernt werden, tritt allerdings im Massenspekrum nur sehr klein auf.



Abbildung 59: Massenspektrum (MALDI-TOF POS, Laser 21%) von MZ-5-P als Hauptsignal und DCTB-Matrixaddukten.

6.2.1 STM-Untersuchungen von MZ-5-P

Durch nachfolgende mikroskopische Untersuchungen soll die Frage über den Einfluss der intraannularen Substitution auf die exakten Nanostrukturen eines im Vergleich zum Fulleren räumlich starren Substituenten geklärt werden. Die beobachteten SAMs von **MZ-5-P** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und TCB bilden bei Konzentrationen von 1×10^{-5} M bis 5×10^{-7} M ein chirales Wabenmuster. Bei 1×10^{-6} M wird eine Domänengröße von > 72² nm² beobachtet. In einem Übersichtsbild wird eine Kontrastvariation in einer der intermolekularen Nanoporen (siehe Pfeil 1 in Abbildung 60 b) beobachtet, die auf ein unspezifisch adsorbiertes Molekül zurückzuführen ist. In der Mitte jedes Rückgrats, abhängig von der genauen Vorspannung, wird ein kleines punktförmiges Kontrastmerkmal beobachtet, das der jeweiligen intraannularen Einheit des Farbstoffs zuzuordnen ist.



Abbildung 60: a) Strukturformel von **MZ-5-P** (oben) und **Polygon P**₆ (unten); **b)** Übersicht STM-Bild von **MZ-5-P** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und TCB: $72 \times 72 \text{ nm}^2$ (interne Scanner-Kalibrierung), $c = 1 \times 10^{-6}$ M, bei 80 °C für 20 s getempert, $V_s = -0.8$ V, $I_t = 24$ pA. Pfeil 1 zeigt ein unspezifisch adsorbiertes Molekül.



Abbildung 61: STM-Bilder von **MZ-5-P** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und TCB. Alle Proben wurden bei 80 °C für 20 s getempert; **a)** 30 x 30 nm², $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0.61$ V, $I_t = 21$ pA; **b)** 7.5 x 7.5 nm² (interne Scanner-Kalibrierung), $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0.50$ V, $I_t = 35$ pA; **c)** 7.5 x 7.5 nm² (interne Scanner-Kalibrierung), $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0.50$ V, $I_t = 35$ pA; **c)** 7.5 x 7.5 nm² (interne Scanner-Kalibrierung), $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = +0.50$ V, $I_t = 35$ pA; **d)** Supramolekulares Modell von **MZ-5-P**: Einheitszelle: $a = b = (10.4 \pm 0.3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^\circ$, weitere Packungsparameter: $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)^\circ$.^[101] Die roten Linien zeigen die Einheitszellen (a,b) und die weißen Linien die HOPG-Hauptachsenrichtungen an.

Verbindung **MZ-5-P** adsorbiert bei einer Konzentration von 1 x 10⁻⁵ M (vgl. Abbildung 61 a) und bildet eine unveränderte, chirale Wabenpackung mit Domänengrößen von > 70² nm². Weiterhin ergeben sich analoge Werte zu den vorherigen MZ für $a = b = (10.4 \pm 0.3)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$ für die Einheitszelle und zusätlich $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)^{\circ}$ für die
Packungsparameter (Abbildung 61 d). Die makrozyklischen Rückgratsegmente erscheinen bei V_s = -0.61 V im Vergleich zu denen des vorher betrachteten makrozyklischen Rückgrats von 22 (vgl. Abbildung 39) mit schwächerem Bildkontrast, während die Spacer-Einheit (Phenylen-Acetylen-Einheit) heller und immer noch punktiert erscheint, allerdings mit einem größeren Durchmesser. T. J. Keller^[102] analysierte im Rahmen seiner Forschungsarbeiten bereits zwei mögliche Szenarien, die Erklärungen liefern. Das Vorhandensein eines HOMO für alle aromatischen Molekülteile führt zu resonantem Elektronentunneln vom Substrat (HOPG) durch Probe (MZ-5-P) bis zur Spitze. Eine weitere Begründung wäre eine elektronische Entkopplung zwischen makrozyklischem Rückgrat und der Farbstoff-Einheit. So ist ein Tunneln vom Substrat zu den getrennten HOMOs von MZ und Farbstoff-Einheit bis zur Spitze möglich. Eine Voraussetzung dafür ist, dass sich beide HOMOs im Leitfähigkeitsbereich befinden. Bei kleinen negativen Biasspannungen (V_s = -0.50 V, Abbildung 61 b) befindet sich entweder das HOMO des makrozyklischen Rückgrats oder bei positiven Biasspannungen (V_s = +0.50 V, Abbildung 61 c) das HOMO der PMI-Einheit energetisch selektiv im Leitungsgebiet und überwiegen so bis zu einem gewissem Maße den Bildkontrast. Bei einer moderaten negativen Biasspannung von V_S = -0.61 V, sind alle Molekülteile (d. h. MZ-Rückgrat, PMI-Einheit, sowie Alkoxy-Seitenketten) deutlich sichtbar. Daraus wird geschlussfolgert, dass sowohl das HOMO des makrozyklischen Rückgrats als auch das HOMO der PMI-/Spacer-Einheiten energetisch im Leitungsbereich liegen, beide zum Bildkontrast beitragen und deshalb mit dem STM selektiv visualisierbar gemacht werden können. Folglich kann von einer erfolgreichen Entkopplung der funktionalen Einheit von der Oberfläche ausgegangen werden. Weiterhin ist das MZ-Rückgrat (bei moderaten und höheren negativen Biasspannungen) deutlich sichtbar, obwohl die Farbstoff-Einheit um 2.8 nm (ermittelt aus dem Molekülmodell in Abbildung 51 c)^[103] aus der MZ-Ebene herausragt. Es wurde gezeigt, dass das 2D-Packungsmotiv so robust ist, dass eine kovalente Bindung einer alkylierten PMI-Einheit am Ende des Spacers das Packungsverhalten des MZ auf dem Substrat nicht beeinflusst.^[99]

Die Frage, wie sich **MZ-5-P** in binären Mischungen mit Polygon **P**₆ verhält, lässt sich durch Auswertung von STM-Aufnahme in Abbildung 62 klären. Ähnlich wie eine Mischung aus Fulleren **MZ-3-F1** und **P**₆ ($c_{Fulleren} = c_{Polygon} = 1 \times 10^{-7}$ M) bilden **MZ-5-P** und **P**₆ ($c_{Perylen} = 3 \times 10^{-7}$ M, $c_{Polygon} = 1 \times 10^{-7}$ M, $c_{Perylen}/c_{Fulleren} = 3/1$) kokristalline Domänen im Bereich von 70² nm² an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und TCB.

63



Abbildung 62: STM-Bild der selbstorganisierten Monolage des Gemisches von **MZ-5-P** und **P**₆ an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und TCB. Alle Proben wurden bei RT vorbereitet.; **a)** 30.0 x 30.0 nm², *c*_{Perylen} = 3 x 10⁻⁷ M, *c*_{Polygon} = 1 x 10⁻⁷ M, *c*_{Perylen}/*c*_{Polygon} = 3/1, *V*₅ = -0.8 V, *I*_t = 30 pA; **b)** Supramolekulares Modell des Gemisches von **MZ-5-P** und **P**₆: Einheitszelle: $a = b = (12.0 \pm 0.3)$ nm, $\gamma(a, b) = (60 \pm 2)^{\circ}$, weitere Packungsparameter: $\gamma(a, d_1) = (25 \pm 2)^{\circ}$. Die roten Linien zeigen die Einheitszellen (*a*,*b*) und die weißen Linien die HOPG-Hauptachsenrichtungen an.^[101]

Weiterhin konnten gleiche Parameter wie bei den anderen Cokristallen der Verbindungen für die Einheitszelle (Abbildung 62 b) mit $a = b = (12.0 \pm 0.3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$ und $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)^{\circ}$ festgestellt werden.

6.2.2 Spektroskopische Untersuchungen von MZ-5-P

Wie schon in Kapitel 1.4 beschrieben, ergibt sich durch die räumliche Nähe beider Chromophore (makrozyklische Rückgrat und Perylen-Farbstoff) die Möglichkeit eines FRET-Übergangs, bei dem eine Energiekopplung stattfindet. Voraussetzung dafür ist die ähnliche Lage der Energieniveaus der elektronischen Grundzustände von Donor und Akzeptor. Kommt es dabei zu einer Überlappung von Emissionsspektrum des Donors und Anregungsspektrum des Akzeptors, kann Energie strahlungsfrei übertragen werden. Bei dem hier betrachteten System fungiert das makrozyklische Rückgrat als Donor und die Perylen-Farbstoff-Einheit als Akzeptor.

Nach erfolgreicher Synthese, sowie rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen von **MZ-5-P**, soll die Zielverbindung zusätzlich auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu wurde zunächst das Absorptionsspektrum von **MZ-5-P** aufgenommen und mit dem Absorptionsspektrum von **30** verglichen. Da freie Acetylene an Luftsauerstoff zu den entsprechenden *Glaser*-Homokupplungsprodukten^[104] reagieren

können, wurde das Absorptionsspektrum der Zielverbindung nicht mit dem Spektrum des Vorläufers **36** verglichen.



Abbildung 63: Absorptionsspektrum von 30 und Zielmolekül MZ-5-P.

Abbildung 63 zeigt den Vergleich der Absorptionsspektren von Edukt und Produkt. Beide makrozyklischen Rückgrate absorbieren im gleichen Bereich und haben ihr Absorptionsmaximum bei 350 nm. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Perylen-Einheit im Spektrum des Produkts einen weiteren Absorptionsbereich bei ca. 450 – 580 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 530 nm aufweist. Die Annahme liegt nahe, dass mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen auch verschiedene Teile des MZ angeregt werden können. Um diese These weiter zu untersuchen wurde im Folgenden ein Fluoreszenzspektrum von MZ-5-P bei den lokalen Absoptions-Maxima von 350 nm (MZ) und 530 nm (Farbstoff) aufgenommen.



Abbildung 64: Fluoreszenzspektrum von MZ-5-P bei den Anregungswellenlängen 350 nm und 530 nm.

Abbildung 64 zeigt die Fluoreszenzspektren von **MZ-5-P** bei Anregungswellenlängen von 350 nm bzw. 530 nm. Dabei werden zwei unterschiedliche Emissionsspektren erhalten, was bestätigt, dass verschiedene Teile der Verbindung angeregt werden können. Im Falle der Anregung des Perylens bei einer Wellenlänge von 530 nm entspricht die daraus resultierende Emission auch nur der des Farbstoffs im Bereich von 530 – 650 nm.

Wird jedoch der MZ mit einer Wellenlänge von 350 nm angeregt, so ergibt sich die Emission sowohl im Bereich des MZ bei 400 – 500 nm, als auch im Bereich des Perylens. Daraus folgt, dass bei einer Anregung des MZ auch eine Anregung der intraanularen Einheit erfolgt. Die Vermutung liegt nahe, dass es zu einem Energietransfer vom MZ zum Perylen kommt. Dadurch, dass bei einer Anregungswellenlänge von 530 nm keine Strahlung vom MZ emittiert wird, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei dann um einen einseitigen Transfer und somit um ein Donor-Akzeptor-Paar handelt. Ist dieser Transfer strahlungsfrei, so handelt es sich weiterhin um einen *Förster*-Resonanz-Energie-Transfer (siehe Kapitel 1.4). Um zu prüfen, ob die Emission von Perylen- und MZ- Bereich (bestehend aus Phenylen-Acetylen-Einheiten) bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm bereits durch das konjugierte System des *Spacers* (ebenfalls bestehend aus Phenylen-Acetylen-Einheiten) hervorgerufen wird und die Bedingungen für einen FRET-Übergang erfüllt sind, soll im Folgenden eine Verbindung bestehend aus Perylen-Farbstoff und analoger *Spacer*-Einheit, jedoch ohne makrozyklisches Rückgrat hergestellt und anschließend spektroskopisch analysiert werden.

6.2.2.1 Synthese Referenz-Spacer RS-1

Um eine Relation der *Spacer*-Einheit, bestehend aus Acetylen-Phenylen-Einheiten, zu dem ebenfalls aus Acetylen-Phenylen-Einheiten aufgebauten MZ in Hinblick auf eventuell auftretende FRET-Übergänge festzustellen, wird ein Referenz-*Spacer* (RS) mit terminalem Perylenmonoimidfluorophor für Vergleichsmessungen mit dem entsprechenden makrozyklischen Derivat synthetisiert (Strukturformel **RS-1**, siehe Abbildung 65). Die mittels Standard-*Spartan*-Methode (MMFF) berechnete Höhe des Referenz-*Spacers* wird von der Methylgruppe bis zum Stickstoff des PMI-Derivats ermittelt und beträgt 2.6 nm.



Abbildung 65: Strukturformel von a) MZ-5-P und b) des analogen Referenz-Spacers RS-1 und der mittels Spartan ermittelten Höhe.

Die Synthese von **RS-1** beginnt mit einer einfachen *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung des kommerziell erhältlichen 4-lodtoluols und CPD*i*PS-Acetylen in einer Ausbeute von 33 % zu Aromat **37** (Schema 20). Auch hier wurde eine CPD*i*PS-Gruppe als Schutzgruppe verwendet, da es aufgrund seiner durch die Nitrilgruppe verursachten stärkeren Polarität spätere Aufarbeitungsprozesse erheblich vereinfacht. Verbindung **37** wurde anschließend mit kommerziell erhältlichem 4-Ethinyltoluol in einer *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung unter Standard-Bedingungen zu dem geschützten Stäbchen **38** in einer Ausbeute von 92 % gekuppelt. Nach der beinahe quantitativen Entschützung der CPD*i*PS-Schutzgruppe durch Fluoridionen, wurde das terminale Alkin **39** über eine *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion an das iodierte PMI-Derivat **35** gekupplt. **RS-1** wurde nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 28 % als roter Feststoff erhalten.



Schema 20: Synthese von **RS-1**: **a)** CPD*i*PS-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, RT, 18 h, 33 %; **b)** 4-Ethinyltoluol, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, RT, 16 h, 92 %; **c)** TBAF (1 M in THF), DCM, RT, 2 h, 96 %; **d) 35**, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, RT, 18 h, 28 %.

6.2.2.2 Spacer-Analyse

Abbildung 66 zeigt das Absorptionsspektrum des Referenz-*Spacers* **RS-1**, sowie das Emissionsspektrum von **30** bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.



Abbildung 66: Absorptionsspektren von RS-1, Emissionsspektrum von 30 bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

Hieraus wird ersichtlich, dass die Bedingungen für einen FRET-Übergang erfüllt sind, da das Emissionsspektrum des Donors (hier: **30**) und das Absorptionsspektrum des Akzeptors (hier: **RS-1**) ein Überlappungsintegral zwischen 400 nm und 500 nm aufweisen. Allerdings zeigt **RS-1** eine Absorption bei 350 nm, was die These bestätigt, dass ein Anteil der Emission bei dieser Anregungswellenlänge auf einer natürlichen Anregung des *Spacers* zurückzuführen ist. Für eine weitere Aufklärung der Elektronenübergänge und Energietransfers wurde eine Probe von **MZ-5-P** an die Arbeitsgruppe von *J. Lupton* (Universität Regensburg) verschickt. Dort wurden Messungen an einer Streak-Kamera durchgeführt, welche in Abbildung 67 a) zu sehen sind. Hieraus ergibt sich, dass es bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm zwei Emissionsbereiche mit unterschiedlichen Lebenszeiten gibt. Einen strahlungsintensiven Bereich bei ca. 400 – 500 nm mit kurzer Lebenszeit, welche vom makrozyklischen Rückgrat ausgeht und ein weniger intensiver Bereich bei 500 – 600 nm mit einer wesentlich höheren Lebenszeit, welche vom Perylen ausgeht. Besonders die lange Lebenszeit der Fluoreszenz deutet darauf hin, dass hier Energietransfer-Prozesse zum Perylen stattfinden müssen.



Abbildung 67: a) Streak-Kamera Aufnahme; b) entsprechender Zeit-Fluoreszenz-Intensitäts-Verlauf von MZ-5-P bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

Abbildung 67 b) zeigt zusätzlich den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz. Es konnten die Fluoreszenzlebenszeit des Donors (400 – 500 nm) mit 260 ps und des Akzeptors (500 – 600 nm) mit 4000 ps bestimmt werden. Außerdem ist hier besonders in den frühen Phasen der Anregung und Fluoreszenz bis ca. 100 ps eine simultane Abnahme der Intensität des Donors und Zunahme der Intensität des Akzeptors zu beobachten, was ein weiterer Indikator für einen Energietransfer ist. Zum Vergleich wurde anschließend zusätzlich die Fluoreszenzlebensdauer der Vorstufe **30** mit 445 ps gemessen. Die Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer des MZ von 445 ps auf 260 ps nach Anbringen des Perylen-Farbstoffs ist ein zusätzliches Indiz für einen Energietransfer.

Des Weiteren wurden Messungen zur Fluoreszenzpolarisation durchgeführt. Dabei wurde der MZ mit linear polarisiertem Licht angeregt (350 nm). Die daraus resultierende Fluoreszenz wurde polarisationsaufgelöst, parallel und senkrecht zur Ebene des einfallenden Lichts gemessen. Je ähnlicher sich die Polarisation von linear polarisiertem Anregungslicht und austretender Fluoreszenz sind, desto geringer ist die Anisotropie. Typisch für hohe Anisotropie-Werte sind Fluorophore mit einer geringen Lebenszeit des angeregten Zustands.^[105]



Abbildung 68 zeigt die Anisotropiemessung der Fluoreszenz des MZ bei einer

Anregungswellenlänge von 350 nm. Besonders auffällig ist hier das Abfallen des Anisotropie-Werts und die damit verbundene Depolarisation der Emission ab ca. 530 nm, was nur durch einen Energietransfer zustandekommen kann. Als Ergebnis des intramolekularen Austauschs von Anregungsenergie zwischen einem ursprünglich angeregten, orientierten Molekül und einem willkürlich orientierten Nachbarn depolarisieren Energietransfere wie der FRET-Übergang die Fluoreszenzemission und senken somit den Anisotropie-Wert.^{[106][107]} Aus diesem Grund wird die anisotrope Fluoreszenzpolarisation zum Detektieren solcher Energietransfere angewendet. Somit ist die Inhomogenität der Anisotropie der Fluoreszenz über den gesamten Wellenlängenbereich der Nachweis, dass es sich hierbei um einen FRET-Übergang handelt.

Wie schon in Kapitel 1.4 erwähnt, besteht eine Abhängigkeit der Transferrate bzw. der Effizienz des Energietransfers und dem Radius zwischen Donor- und Akzeptorpaar. Aus diesem Grund sollen im Folgenden weitere MZ synthetisiert werden, welche sich in der *Spacer*-Höhe unterscheiden, um die Grenzen des FRET-Übergangs anhand des hier vorgestellten Systems weiter zu untersuchen. Neben dem Abstand ist aber auch die relative Orientierung der Übergangsdipole zu betrachten. Diese liegen bei den hier gezeigten Perylen-Derivaten senkrecht zueinander, so dass der Energietransfer auch etwas über die Starrheit der Strukturen aussagt: Nur durch die Beweglichkeit der Moleküle ist ein Energietransfer möglich.^[108]

70

6.3 Synthese Perylen-Derivat **MZ-6-P** (Phenylen-*Spacer*, lang)

Um den FRET-Übergang weiter zu untersuchen, soll der Abstand zwischen funktionaler Einheit und Oberfläche weiter vergrößert werden, indem eine längere *Spacer*-Einheit gewählt wird. Anders als der Abstand des vorherigen *Spacers* von $h_2 = 15.3$ Å zur Oberfläche, liegt der neue Abstand bei einer Höhe von $h_3 = 17.1$ Å (berechnet über Standard-*Spartan*-Methode (MMFF), siehe Abbildung 69).



Abbildung 69: Spacer-Höhe von Spacer 3.

Anders als die vorherige sp-sp²-Kupplung des *Spacers* an die TMI-Zentraleinheit über eine statistische *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion, ist hier retrosynthetisch eine sp²-sp²-Kupplung über eine *Suzuki*-Kupplung angedacht. Die als Transmetallierungsreagenz eingesetzten Boronsäuren und ihre Derivate gelten als gut verfügbar und sind luft-, hitze- und feuchtigkeitsstabil, was eine einfache Handhabung und Lagerung ermöglicht.^[109] Für die Vergleichbarkeit der Endstufen bzw. der spektroskopischen Messungen wird als funktionale Einheit ebenfalls ein PMI-Derivat gewählt, welches im letzten Syntheseschritt analog der vorherigen Verknüpfung über eine *Sonogashia-Hagihara*-Reaktion kovalent an das System gekuppelt werden soll, um eine elektronische Entkopplung des Farbstoffes zu erzielen.

Die Synthese der neuen intraannularen Einheit beginnt mit einer statistischen *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion. Dabei wurde das im Arbeitskreis vorhandene 4,4'-Diiodbiphenyl mit kommerziell erhältlichem 2-Methyl-3-butin-2-ol zu Biphenyl **40** in einer Ausbeute von 46 % umgesetzt. Im anschließenden Syntheseschritt wurde **40** über eine *Miyaura*-Borylierung^[110] mit Diboronpinakol unter basischen Bedingungen und Zugabe von Pd(OAc)₂ umgesetzt, was Boronsäureester **41** in einer Ausbeute von 29 % zugänglich machte (Schema 21).



Schema 21: Synthese des Boronsäureesters 41: a) 2-Methyl-3-butin-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, PPh₃, THF, Piperidin, RT, 10 h, 46 %; b) B₂pin₂, Pd(OAc)₂, CuI, PPh₃, Cs₂CO₃, MeCN, RT, 15 h, 29 %.

Boronsäureester **41** wurde anschließend mehrmals erfolglos unter in Tabelle 1 dargestellten Bedingungen versucht, über eine statistische *Suzuki*-Reaktion mit dem TMI-Zentralfragment zur intraannularen Einheit **44** verknüpft zu werden.



 Tabelle 1: Zusammenfassung durchgeführter Suzuki-Reaktionen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

	KatSystem	Base	Ligand	LsgMittel	т	Rkt Dauer
a1)	Pd(OAc) ₂	Na_2CO_3	-	$n-PrOH/H_2O = 4:1$	80 °C	2 h
a₂)	Pd₂(dba)₃	Cs ₂ CO ₃	PCy ₃	1,4-Dioxan/H ₂ O=1:2.5	50 °C	4 d
a₃)	Pd(PPh ₃) ₄	Cs ₂ CO ₃	-	Toluol: H ₂ O:EtOH = 1:1:1	100 °C	22 h
a₄)	PEPPSI- <i>i</i> Pr	Cs ₂ CO ₃	-	THF:H ₂ O = 7:1	55 °C	4 d

Die Literatur berichtet, dass im Falle mehrerer Iod-Substituenten am Molekül (TMI-Einheit = 4 Stk.) die Tendenz zu mehrfach-gekuppelten Reaktionsprodukten steigt.^{[111][112]} Wie zuvor in Kapitel 1.5 beschrieben, stellt die *oxidativen Addition* den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.^[113] Der Versuch, die Geschwindigkeit der Insertion der Palladium-Spezies über elektronenziehende OAc-Liganden am Metallzentrum zu verlangsamen, um primär Mono-Kupplungsprodukte zu erreichen^[114], scheiterte und ergab keinen Umsatz. Um auszuschließen, dass die Ursache dabei in einer allgemein zu geringen Katalysatoraktivität liegt, wurde mit dba als Ligand und externer Zugabe von PCy3 ein elektronenreiches Katalysator-System gewählt, wodurch eine einfache oxidative Addition ermöglicht werden sollte.^[115] Die Reaktion wurde für einen vollständigen Umsatz möglichst lange gerührt. Auch hier zeigte die anschließende Reaktionskontrolle keinen Umsatz der TMI-Einheit. Die Annahme, dass es zu einer eingeschränkten Aktivität des Katalysators bedingt durch koordinative Übersättigung des Metallzentrums kam^[116], wurde im darauffolgenden Versuch überprüft. Pd⁰(PPh₃)₄ ist koordinativ mit 18-Elektronen gesättigt und ermöglicht durch seine hinreichend sterisch anspruchsvollen Liganden eine niedrige Koordinationszahl am Metallzentrum und somit eine einfache Insertion am Substrat. Da Suzuki-Reaktionen sehr reaktionsträge sein können, ist das Arbeiten in hohen Temperaturbereichen oft erforderlich.^{[117][118][115]} Wird die Temperatur zu hoch gewählt (160 °C – 180 °C), kann es zu Zersetzung von Arylboronsäure 41 als Nebenreaktion kommen.^[119] Ebenso problematisch ist die Tatsache, dass I-C-Bindungen bei erhöhter Energiezufuhr nicht stabil sind und es zu einer Dehalogenierung des Aromaten kommen kann. Folglich wurde eine Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt. Auch hier kam es zu keinem Umsatz der TMI-Einheit. Ein weiterer Kupplungsversuch mit dem katalytisch aktiven PEPPSI-iPr (die Anwesenheit des freien Elektronenpaares von Pyridin am Metallzentrum trägt zur Stabilisierung der Pd⁰-Spezies bei) führte ebenfalls zu keinem Umsatz. Aufgrund mangelnder Kupplungserfolge über den Boronsäureester, wurde die Syntheseroute im Folgenden über Boronsäure 43 geplant.



Schema 22: Synthese der Boronsäure **43: a)** 2-Methyl-3-butin-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, RT, 11 h, 86 %; **b**₁) 1,4-Benzol-Diboronsäure, Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, THF:H₂O = 7:1, Reflux, 2 d; **b**₂) 1,4-Benzol-Diboronsäure, Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, 1,4-Dioxan:H₂O = 4:1, Reflux, 22 h; **b**₃) 1,4-Benzol-Diboronsäure, PEPPSI-*i*Pr, Cs₂CO₃, THF:H₂O = 7:1, Reflux, 18 h.

Die Synthese beginnt mit einer selektiven *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion von 2-Methyl-3butin-2-ol und 1-Brom-4-iodbenzol in einer Ausbeute von 86 % zu **42** (Schema 22). Tabelle 2 zeigt die Reaktionsbedingungen der anschließend durchgeführten *Suzuki*-Reaktionen.

Tabelle 2: Zusammenfassung durchgeführter Suzuki-Reaktioner	n unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu
Boronsäure 33, mit Cs ₂ CO ₃ als Base und T = Reflux:	

	KatSystem	LsgMittel	RktDauer
b1)	Pd(PPh ₃) ₄	THF:H ₂ O = 7:1	2 d
b2)	Pd(PPh₃)₄	1,4-Dioxan:H ₂ O = 4:1	22 h
b₃)	PEPPSI- <i>i</i> Pr	THF:H ₂ O = 7:1	18 h

Boronsäuren besitzen polare Gruppen und sind in organischen Lösungsmitteln nur bedingt löslich. Deshalb wird jeweils ein gewisser Teil Wasser hinzugegeben. Wasser ist sowohl anteilig in THF löslich als auch in 1,4-Dioxan. Da Br-C-Bindungen allgemein stabiler als I-C-Bindungen sind, gab es keinerlei Bedenken die Reaktionsführung unter Rückfluss ablaufen zu lassen. NMR-Untersuchungen ergaben, dass sowohl Kupplungsversuche mit Pd(PPh₃)₄ in einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch als auch die Verwendung von PEPPSI-*i*Pr als Katalysator eine Umsetzung zum Produkt ermöglichten. Allerdings stellte sich die Aufarbeitung der sehr polaren und schlecht löslichen Boronsäure **43** als problematisch heraus, da eine anschließende Trennung des Produkts vom Edukt, 1,4-Benzol-Diboronsäure, nicht möglich war. Aufgrund dessen wurde die weitere Syntheseroute wieder über den Boronsäureester fortgeführt. Aromat **42** wurde folglich mit 1,4-Benzoldiboronsäure-bis-(pinakol)-ester in einer *Suzuki*-Reaktion in einer Ausbeute von 27 % zu **41** umgesetzt (Schema 23).

Vorausgegangene, fehlgeschlagene Syntheseversuche lassen annehmen, dass es zu keinem Phasentransfer der Reaktanden kam. Das Transmetallierungsreagenz des Katalysezyklus enthält polare Gruppen und befindet sich in der wässrigen Phase, wohingegen TMI als sehr unpolares Molekül gelöst in der unpolaren, organischen Phase Toluol vorliegt.



Schema 23: Synthese der intraannularen Einheit **44**: **a)** 1,4-Benzoldiboronsäure-bis-(pinakol)-ester, Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, THF:H₂O = 4:1, Reflux, 4 d, 27 %; **b)** TMI, Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, Na₂CO₃ – Lösung [2 M]:Toluol = 1:4, 110 °C, 19 h, 15 %.

Da Toluol und Wasser ein Zweiphasensystem bilden, wurde ein Phasentransferkatalysator Synthesedurchführung verwendet. Somit wurde bei erneuter Aliquat 336 als Phasentransferkatalysator eingesetzt. Erst jetzt erfolgte die gewünschte Umsetzung zur neuen intraannularen Einheit 44 in einer statistischen Suzuki-Reaktion und Produkt 44 konnte in einer Ausbeute von 15 % erhalten werden. Aliquat 336 besteht aus einer Mischung quartärer Ammoniumsalze mit langen Alkylketten. Die Phasentransfereigenschaft von Aliquat (T⁺) beruht auf der Fähigkeit, ein hydrophiles Anion (X⁻) in die organische Phase zu transportieren und dort zu lösen (siehe Abbildung 70). Das Anion entspricht hier dem Transmetallierungsreagenz und liegt durch seine polaren Gruppen gelöst in der wässrigen Phase vor. TMI (R) als unpolare Spezies befindet sich hingegen in der organischen Phase, Toluol.



Abbildung 70: Prinzip eines Phasentransferkatalysators T⁺ einer Umsetzung von R-Y -> R-X zwischen zwei Phasen, mit M-X = Transmetallierungreagenz in wässriger Phase und R = TMI-Einheit in organischer Phase.



Schema 24: Alternative Synthese des Boronsäureesters 41: a) 2-Methyl-3-butin-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, RT, 15 h, 85 %, b) B₂pin₂, KOAc, PdCl₂(dppf), *i*-PrOH, 85 °C, 6 h, 31 %.

Verbindung **41** musste für die Synthese größerer Mengen **44** erneut hergestellt werden. Es wurde diesmal statt der iodierten Biphenyl-Einheit kommerziell erhältliches 4-Brom-4'iodbiphenyl verwendet. Analog der Synthese von **40**, wurde es mit 2-Methyl-3-butin-2-ol zu Biphenyl **45** umgesetzt. Durch entsprechende Brom-Iod-Selektivität konnte eine wesentlich bessere Ausbeute von 85 % erhalten werden. Im Anschluss wurde **45** über eine *Suzuki-Miyaura*-Borylierung^[120] mit Bis(pinacolato)diboron in einer Ausbeute von 31 % zu Boronsäureester **41** umgesetzt (Schema 25). Zentraleinheit **44** konnte nun in einer dreifachen *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit Eckbaustein **15** gekuppelt werden. Der geschützte Vorläufer **40** wurde in einer Ausbeute von 83 % isoliert und konnte in einem darauffolgenden Syntheseschritt durch Zugabe von TBAF-Lösung [1 m in THF] zu den jeweiligen terminalen Alkinen entschützt werden (Schema 25).



Schema 25: Synthese des offenen Vorläufers **47**: **a) 44**, Pd(PPh₃)₄, CuI, THF, Piperidin, 50 °C, 18 h, 83 %; **b)** TBAF-Lösung [1 м in THF], DCM, RT, 10 h, 64 %.

Diese konnten anschließend über eine *Glaser*-Reaktion analog der Reaktionsbedinungen zu **30** unter Pseudo-Hochverdünnung gekuppelt und das System geschlossen werden (Schema 26).



Schema 26: Synthese von MZ 48: :a) PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, I₂, HN(*i*Pr)₂, THF, 50 °C, 60 h, 70 %.

Abbildung 71 zeigt die normierte Molekulargewichtsverteilung des Produktgemischs der Zyklisierungsreaktion (Rohprodukt), des isolierten MZ **48** und des offenen Vorläufers **47**. Es ist zu erkennen, dass die Molekularmasse des Produkts im Vergleich zu der des offenen Edukts abnimmt. Diese Beobachtung lässt auf eine Verringerung des hydrodynamischen Radius schließen und deutet folglich auf eine erfolgreiche Zyklisierung hin. Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilung des Rohprodukts zeigt, dass das Produkt unter den gewählten Bedingungen als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde. MZ **48** konnte nach Aufarbeitung mittels *rec*GPC in einer Ausbeute von 50 % als gelber Feststoff erhalten werden.



Abbildung 71: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS), des Rohprodukts 48 der Zyklisierungsreaktion, des isolierten MZ 48 und des offenen Vorläufers 47.

Der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums des offenen Vorläufers **47** in Spektrum a) mit dem entsprechenden Spektrum des angenommenen, geschlossenen MZ **48** in Spektrum b) zeigt eindeutig einen erfolgreichen Ringschluss. Entscheidend ist das Fehlen des Acetylen-Signals im Produkt-Spektrum (siehe Abbildung 72, schwarzer Kasten). Dieses - aus Symmetriegründen

als ein Singulett vorliegende – Acetylen-Signal (sechs endständige Alkine) ist im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts nicht vorhanden und bestätigt die erfolgreiche Synthese des geschlossenen Systems.



Abbildung 72: ¹H-NMR-Spektrum von: a) Vorläufer 47 (500 MHz, CD₂Cl₂, RT); b) Produkt 48 (700 MHz, CD₂Cl₂, RT); mit * = Lösungsmittel.

Abbildung 73 zeigt weiterhin einen intramolekularen Ringschluss, da eine komplette Übereinstimmung der massenspekrometrisch erhaltenen Isotopenmuster zwischen experimentell ermittelten und berechneten Werten durch Proton-Anlagerung vorliegt. Das Produktsignal liegt bei m/z = 4441.52.



Abbildung 73: Massenspektrum (MALDI-TOF POS, DCTB-Matrix) von a) Isotopenmuster von isolierter 48 Zielstruktur; b) berechnetes Isotopenmuster für Zielstruktur 48; c) berechnetes Isotopenmuster für Zielstruktur 48 als Proton-Addukt.

Um weiterhin die Vielseitigkeit der Verknüpfung von funktionaler Einheit und *Spacer* zu untersuchen, wurde für die Kupplung der PMI-Einheit statt des bisher verwendeten Iod-Substituenten eine bromierte Spezies verwendet. Die Synthese von **49** (Schema 27) gestaltet

sich ausgehend von **51** mit anschließender Bromierung im Vergleich zu der von **35** einfacher und benötigt für die Umsetzung im letzten Syntheseschritt über eine *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion lediglich eine höhere Reaktionstemperatur.



Schema 27: Synthese des Alkyl-substituierten PMI-Derivats 49: a) Br2, CHCl3, 40 °C, 3 h, 83 %.

Im Anschluss konnte die *Spacer*-Einheit von **48** unter stark basischen Bedingungen entschützt werden und Vorläufer **50** in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden. Anschließend wurde die Farbstoff-Einheit analog der Durchführungen zu **MZ-5-P** zur neuen Zielverbindung **MZ-6-P** gekuppelt (Schema 29).



Schema 28: Synthese von Zielverbindung MZ-6-P: a) Bu₄NOH (1 м in MeOH), Toluol, 75 °C, 1 h, 60 %; b) 49, Pd(PPh₃)₄, Cul, THF, Piperidin, 50 °C, 2 d, 15 %.

Abbildung 74 zeigt die normierten Molekulargewichtsverteilungen des Produktgemischs der Zyklisierungsreaktion (Rohprodukt), der isolierten Zielverbindung **MZ-6-P** und des makrozyklischen Vorläufers **48**. Es ist zu erkennen, dass die Molekularmasse des Produkts im Vergleich zu der des Edukts zunimmt, was auf eine erfolgreiche Knüpfung der Perylen-Einheit schließen lässt. Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilung des Rohprodukts zeigt, dass das Produkt unter den gewählten Bedingungen als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde.

Zielverbindung **MZ-6-P** konnte nach Aufarbeitung mittels *rec*GPC in einer Ausbeute von 15 % als roter Feststoff isoliert werden.



Abbildung 74: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS) des Rohprodukts **MZ-6-P** der Zyklisierungsreaktion, des isolierten **MZ-6-P** und des makrozyklischen Vorläufers **48**.

Ausschnitte verschiedener NMR-Spektren in Abbildung 75 (schwarzer Kasten) zeigen ebenfalls, dass das in a) bei 3.2 ppm auftretende Acetylen-Signal des Edukts im Produkt-Spektrum b) nicht mehr vorhanden ist. Weiterhin kennzeichnen die gestrichelten Pfeile in Spektrum c) die für eine erfolgreiche Perylenknüpfung vorliegenden, verschobenen Signale der Perylen-Einheit in Spektrum b). Das Protonen-Signal des unmittelbar gebundenen *N*-Alkyl-Kohlenstoffs (N-C-<u>H</u>) wird auch hier vom Satellitensignal des Lösungsmittels überlagert.



Abbildung 75: ¹H-NMR-Spektrum von: **a)** Vorläufer **50** (400 MHz, CD₂Cl₂, RT); **b)** Produkt **MZ-6-P** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT); **c) 49** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT); mit * = Lösungsmittel und R = makrozyklische Rückgrat mit *Spacer*-Einheit.

MALDI-Messungen ergaben zusätzlich, dass das Signal bei m/z = 4887.8 dem Produkt zugeordnet werden konnte. Weiterhin entspricht das Signal bei m/z = 4958.8 einer Fragmentanlagerung einer $[C_5H_{11}]^{\bullet}$ -Einheit an den MZ, die durch anzunehmende harsche Messbedinungen und abhängig von der Laserstärke von einer Alkyl-/Alkoxyseitenkette abgespalten wurde (Abbildung 76).



Abbildung 76: Massenspektrum (MALDI-TOF POS, DCTB-Matrix) von **MZ-6-P** mit $[C_5H_{11}]^{\bullet}$ -Fragmentanlagerungen.

6.3.1 STM-Untersuchungen von MZ-6-P

Die beobachteten SAMs von **MZ-6-P** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und TCB in Abbildung 77 a) bilden bei einer Konzentration von 1×10^{-6} M ein chirales Wabenmuster. In der Mitte jedes Rückgrats, abhängig von der genauen Vorspannung, wird ein Kontrastmerkmal beobachtet, das der jeweiligen intraannularen Einheit des Farbstoffs zuzuordnen ist. Weiterhin ergeben sich analoge Werte zu den vorherigen MZ von $a = b = (10.5 \pm 0.3)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 3)^{\circ}$ für die Einheitszelle und zusätlich $\gamma(a,d_1) = (29 \pm 3)^{\circ}$ für die Packungsparameter (Abbildung 77 b).



Abbildung 77: STM-Bilder von **MZ-6-P** an der fest/flüssig-Grenzfläche von HOPG und TCB: **a**) $42 \times 42 \text{ nm}^2$, $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, bei 80 °C für 10 s getempert, $V_S = -0.39 \text{ V}$, $I_t = 12 \text{ pA}$; **b**) Supramolekulares Modell von **MZ-6-P**: Einheitszelle: $a = b = (10.5 \pm 0.3) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (60 \pm 3)^\circ$, weitere Packungsparameter: $\gamma(a,d_1) = (29 \pm 3)^\circ$.^[101] Die roten Linien zeigen die Einheitszellen (a,b) und die weißen Linien die HOPG-Hauptachsenrichtungen an.

6.3.2 Spektroskopische Untersuchungen von MZ-6-P

Im Folgenden soll analog zu **MZ-5-P** eine Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften bezüglich des FRET-Übergängs durchgeführt werden. Dafür werden zunächst die Absorptionsspektren von **48** und **MZ-6-P** in Abbildung 78 verglichen.



Abbildung 78: Vergleich der Absorptionsspektren von 48 und MZ-6-P.

Erkennbar ist, dass analog der Absorption von **MZ-5-P** ein zusätzlicher Wellenlängenbereich zwischen 430 – 580 nm auftritt, welcher wieder der verknüpften Perylen-Einheit der intraannularen Einheit zuzuordnen ist. Zur näheren Untersuchung des FRET-Transfers werden die Emissionsspektren von **MZ-6-P** bei Anregungswellenlänge der jeweiligen lokalen Absorptions-Maxima bei 350 und 530 nm betrachtet (Abbildung 79).



Abbildung 79: Vergleich der Emissionsspektren von MZ-6-P bei einer Anregungswellenlänge von 350 und 530 nm.

Bei den Anregungswellenlängen von 350 bzw. 530 nm werden unterschiedliche Fluoreszenzspektren erhalten, was die selektive Anregung der Molekülbereiche zeigt. Auch hier wird ersichtlich, dass bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm des MZ-Rückgrat auch die Perylen-Einheit des Moleküls emittiert, was auf einen FRET-Übergang hindeutet. Im Folgenden soll überprüft werden, ob die Bedingung eines Überlappungsintegral zwischen Emissionsspektrum des Donors (MZ-Rückgrat) und Absorptionsspektrum des Akzeptors (Perylen-Farbstoff) erfüllt ist. Hierfür wurde zunächst ein Referenz-*Spacer* synthetisiert, welcher anschließend absorptions- und emissionsspektroskopisch untersucht wurde.

6.3.2.1 Synthese Referenz-Spacer RS-2

Für anstehende Vergleichsmessung wurde **RS-2** mit terminalem Perylenmonoimidfluorophor hergestellt (Strukturformel **RS-2**, siehe Abbildung 80). Die mittels Standard-*Spartan*-Methode (MMFF) berechnete Höhe des Referenz-*Spacers* **RS-2** wird von der Methylgruppe bis zum Stickstoff des PMI-Derivats ermittelt und beträgt 2.9 nm.



Abbildung 80: Strukturformel a) MZ-6-P und b) des analogen Referenz-Spacers RS-2 und dessen mittels Spartan ermittelten Höhe.

Der zweite RS wurde über eine vierstufige Synthese zugänglich gemacht. In der ersten Synthesestufe reagierte kommerziell erhältliches 4-Iod-4'-brom-biphenyl mit CPDiPS-Acetylen in einer temperaturgesteuerten, selektiven Sonogashira-Hagihara-Reaktion quantitativ zu Verbindung 51. In der darauffolgenden Synthesestufe wurde 51 mit dem kommerziell erhältlichen Pinacolatoborat-4-toluol in einer *Suzuki*-Kupplung^[121] zum geschützten Stäbchen 52 in einer Ausbeute von 47 % umgesetzt. Es wurde Cs₂CO₃ als Base gewählt, da es im Vergleich zu anderen gängigen Carbonaten eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzt. Aufgrund ähnlicher Löslichkeiten/Polaritäten zwischen Edukt und Produkt wurden diese mittels recGPC nach ihrem hydrodynamischen Radius aufgetrennt. Anschließend wurde 52 mit TBAF-Lösung [1 M in THF] entschützt, wodurch das terminale Acetylen 53 generiert wurde. Da sich 52 und 53 diesmal deutlich in ihrer Polarität unterscheiden, war eine säulenchromatographische Aufreinigung ausreichend. Die Ausbeute der Entschützung lag bei 99 %. Im letzten Syntheseschritt wurde Acetylen 53 in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 35 zu RS-2 umgesetzt. RS-2 wurde mittels recGPC aufgereinigt, da eine säulenchromatographische Trennung aufgrund ähnlicher Polaritäten auch hier nicht möglich war. RS-2 wurde in einer Ausbeute von 54 % als roter Feststoff isoliert (Schema 29).



Schema 29: Synthese von **RS-2**: **a)** CPD*i*PS, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, Piperidin, THF, RT, 21 h, quant., **b)** Tol-BPin, Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, THF, H₂O, 50 °C, 15 h, 47 %, **c)** TBAF-Lösung [1 м in THF], DCM, RT, 2 h, 99 %, **d) 49**, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, Piperidin, THF, 50 °C, 15 h, 54 %.

6.3.2.2 Spacer-Analyse

Nach erfolgreicher Synthese und Vermessung von **RS-2** wurde dieser in Hinblick auf seine Absorption und Emission mit den spektroskopischen Daten von **48** verglichen. Abbildung 81 zeigt jeweils das Absorptionsspektrum von **RS-2**, sowie das Emissionsspektrum von **48** bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.



Abbildung 81: Absorptionsspektrum von RS-2 und Emissionsspektrum von 48 bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die Grundvoraussetzung eines FRET-Übergang erfüllt ist. Das Emissionsspektrum des Donors (hier: **48**) und das Absorptionsspektrum des Akzeptors (hier: **RS-2**) weisen ein Überlappungsintegral zwischen 400 und 500 nm auf. Da analog zu **MZ-** **5-P** die Bedingungen für den Transfer erfüllt sind, wird im weiteren Verlauf ohne zusätzliche Analyse der Fluoreszenzanisotropie ein möglicher Energietransfer als gegeben vorrausgesetzt. Nachdem zunächst ein MZ mit einer (im Vergleich zu **MZ-5-P**) höheren intraannularen Einheit synthetisiert wurde, soll im Folgenden eine kürzerer *Spacer*-Einheit realisiert werden.

6.4 Synthese Perylen-Derivat **MZ-7-P** (Acetylen-*Spacer*, kurz)

Um das makrozyklische System weiter in Hinblick auf mögliche FRET-Übergänge zu untersuchen, wurde ein *Spacer* gewählt, der die gleiche Höhe besitzt wie die *Spacer*-Einheit von *G. Poluektov* (siehe Kapitel 2). Dabei handelt es sich mit einer Höhe von h = 8.5 Å um den kleinsten Abstand der funktionalen Einheit zur Oberfläche (Abbildung 82).



Abbildung 82: Spacer-Höhe von Spacer 1.

Die Synthese von **RS-1** ist zudem die kürzeste und besteht lediglich aus einer Synthesestufe. TMI-Einheit **18** wurde über eine statistische *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung mit 2-Methyl-3butin-2-ol umgesetzt. Die intraannulare Einheit **54** konnte in einer Ausbeute von 22 % erhalten werden (Schema 30).



Schema 30: Synthese der intraannularen Einheit 54: a) 2-Methyl-3-butin-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, THF, Piperidin, 50 °C, 18 h, 22 %.

Zentraleinheit **54** kann nun in einer dreifachen *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit Eckbaustein **15** gekuppelt werden. Der geschützte Vorläufer **55** konnte in einer Ausbeute von

93 % isoliert werden und in einem darauffolgenden Syntheseschritt durch Zugabe von TBAF-Lösung [1 M in THF] zu den jeweiligen terminalen Alkinen in **56** in einer Ausbeute von 75 % entschützt werden (Schema 31).



Schema 31: Synthese des offenen Vorläufers 56: a) 54, Pd(PPh₃)₄, Cul, THF, Piperidin, 50 °C, 18 h, 93 %; b) TBAF-Lösung [1 M in THF], DCM, RT, 12 h, 75 %.

Diese können anschließend über eine *Glaser*-Reaktion analog der Reaktionsbedinungen zu MZ **48** unter Pseudo-Hochverdünnung geschlossen werden (Schema 32).



Schema 32: Synthese von MZ 57: a) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, I₂, HN(*i*Pr)₂, THF, 50 °C, 60 h, 33 %.

Abbildung 83 zeigt die normierte Molekulargewichtsverteilung des Produktgemischs der Zyklisierungsreaktion (Rohprodukt), des isolierten MZ **57** und des offenen Vorläufers **56**. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Molekularmasse des Produkts im Vergleich zu der des offenen Edukts abnimmt. Diese Beobachtung lässt auf eine Verringerung des hydrodynamischen Radius schließen und deutet folglich auf eine erfolgreiche Zyklisierung hin. Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilung des Rohprodukts zeigt, dass das Produkt unter den gewählten Bedingungen als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde. MZ **57** konnte nach Aufarbeitung mittels *rec*GPC in einer Ausbeute von 33 % als gelber Feststoff erhalten werden.



Abbildung 83: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS), des Rohprodukts 57 der Zyklisierungsreaktion, des isolierten 57 und des offenen Vorläufers 56.

Anhand der GPC-analytischen Auswertung ist nicht erkennbar, ob der MZ vollständig an allen drei Seiten geschlossen ist. Der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums des offenen Vorläufers **56** in Spektrum a) mit dem entsprechenden Spektrum des angenommenen, geschlossenen MZ **57** in Spektrum b) zeigt eindeutig einen erfogreichen Ringschluss. Entscheidend ist auch hier das Fehlen des Acetylen-Signals im Produkt-Spektrum (siehe Abbildung 84, schwarzer Kasten). Dieses - aus Symmetriegründen als ein Singulett vorliegende – Acetylen-Signal (sechs endständige Alkine) ist im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts nicht vorhanden und bestätigt die erfolgreiche Synthese des geschlossenen Systems.



5 5 4 5 3 5 2 5 1 5 0 4 9 4 8 4 7 4 6 4 5 4 4 4 3 4 2 4 1 4 0 3 9 3 8 3 7 3 6 3 5 3 4 3 3 3 2 3 1 3 0 2 9 2 8 2 7 2 6 2 5 2 4 2 3 2 2 2 1 2 0 1 9 1 8

Abbildung 84: ¹H-NMR-Spektrum von: a) Vorläufer 56 (400 MHz, CD₂Cl₂, RT); b) Produkt 57 (700 MHz, CD₂Cl₂, RT); mit * = Lösungsmittel.

Abbildung 85 zeigt weiterhin eine komplette Übereinstimmung der massenspektrometrisch erhaltenen Isotopenmuster zwischen experimentell ermittelten und berechneten Werten durch Adsorption eines Protons. Das Produktsignal liegt bei m/z = 4293.49.



Abbildung 85: Massenspektrum (MALDI-TOF POS, DCTB-Matrix) von: a) Isotopenmuster von isoliertem MZ 57;
b) berechnetes Isotopenmuster für MZ 57; c) berechnetes Isotopenmuster für MZ 57 mit Proton-Addukt.

Die *Spacer*-Einheit von **57** wurde unter stark basischen Bedinugungen zu Alkin **58** in einer Ausbeute von 55 % entschützt. Analog der vorherigen Durchführungen wurde **49** an **58** gekuppelt (Schema 33).



Schema 33: Synthese von Zielverbindung **MZ-7-**P: **a)** Bu₄NOH (1 м in MeOH), Toluol, 75 °C, 1 h, 55 %; **b) 49**, Pd(PPh₃)₄, Cul, THF, Piperidin, 50 °C, 2 d, 11 %.

Abbildung 86 zeigt die normierten Molekulargewichtsverteilungen des Produktgemischs der Zyklisierungsreaktion (Rohprodukt), der isolierten Zielverbindung **MZ-7-P** und des makrozyklischen Vorläufers **57**. Es ist zu erkennen, dass die Molekularmasse des Produkts im Vergleich zu der des Edukts zunimmt, was auf eine erfolgreiche Verknüpfung der Perylen-Einheit schließen lässt. Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilung des Rohprodukts zeigt, dass das Produkt unter den gewählten Bedingungen als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde. Zielverbindung **MZ-7-P** konnte nach Aufarbeitung mittels *rec*GPC in einer Ausbeute von 11 % als roter Feststoff isoliert werden.



Abbildung 86: Normierte Molmassenverteilung, erhalten durch analytische GPC (THF, vs. PS) des Rohprodukts **MZ-7-P** der Zyklisierungsreaktion, des isolierten **MZ-7-P** und des makrozyklischen Vorläufers **57**.

Ausschnitte verschiedener NMR-Spektren in Abbildung 87 (schwarzer Kasten) zeigen ebenfalls, dass das in a) bei 3.2 ppm auftretende Acetylen-Signal des Edukts im Produkt-Spektrum b) nicht mehr vorhanden ist. Weiterhin kennzeichnen die gestrichelten Pfeile in Spektrum c) die für eine erfolgreiche Perylenknüpfung vorliegenden, verschobenen Signale der Perylen-Einheit in Spektrum b). Das Protonen-Signal des unmittelbar gebundenen *N*-Alkyl-Kohlenstoffs (N-C-<u>H</u>) wird auch hier vom Satellitensignal des Lösungsmittels überlagert.



Abbildung 87: ¹H-NMR-Spektrum von: **a)** Vorläufer **58** (400 MHz, CD₂Cl₂, RT); **b)** Produkt **MZ-7-P** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT); **c) 49** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT); mit * = Lösungsmittel und R = makrozyklische Rückgrat mit *Spacer*-Einheit.

MALDI-Messungen zeigen, dass das Signal bei m/z = 4736.7 dem Produkt zugeordnet werden kann. Weiterhin entspricht das Signal bei m/z = 4806.8 analog der Fragmentanlagerung von **MZ-6-P** einer $[C_5H_{11}]^{\bullet}$ -Einheit und das Signal bei m/z = 4876.8 einer Fragmentanlagerung von $[2xC_5H_{11}]^{\bullet}$ -Einheiten, die durch anzunehmende harsche Messbedinungen und abhängig von der Laserstärke von einer Alkylseitenkette abgespalten wurden.



Abbildung 88: Massenspektrum (MALDI-TOF POS, DCTB-Matrix) von MZ-7-P mit Fragmentanlagerungen.

6.4.1 STM-Untersuchungen von MZ-7-P

Das in Abbildung 89 dargestellte STM-Bild von MZ-7-P wurde bei einer Konzentration von 1 x 10⁻⁶ M in TCB aufgenommen. Der gezeigten Packung wird die Einheitszelle, bestehend aus $\gamma(a,b) = (60 \pm 3)^{\circ}$ Molekülen, mit $a = b = (10.5 \pm 0.3)$ nm, und zwei zusätzlichen Packungsparametern $\chi(a,d_1) = (29 \pm 3)^\circ$ zugeordnet. Die Gitterparameter stimmen mit denen anderen Zielverbindungen überein. Die Alkoxyseitenketten der sind in zwei Vorzugsrichtungen auf dem HOPG orientiert. Die Packung ist analog zu den Packungsmustern der andern MZ. Jeweils sechs Moleküle bilden gemeinsam eine hexagonale intermolekulare Pore. Die dreidimensionale Zentraleinheit weist weiterhin einen hellen Kontrast auf, während die Perylen-Einheit im Vergleich zu 57 punktförmig, allerdings mit einem größeren Durchmesser über dem makrozyklischen Rückgrat zu erkennen ist. Pro Molekül sind alle sechs Alkoxyketten, welche die dunklen Bereiche des STM-Bildes ausmachen, auf dem HOPG adsorbiert.



Abbildung 89: a) STM-Bild von **MZ-7-P**: Zoom 430 x 430, $42 \times 42 \text{ nm}^2$, $c = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ in TCB, bei 80 °C für 10 s getempert, $V_s = -0.39 \text{ V}$, $I_t = 12 \text{ pA}$; **b)** Supramolekulares Modell von **MZ-7-P**. Gitterparameter $a = b = (10.5 \pm 0.3) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (60 \pm 3) \text{ °und } \gamma(a,d_1) = (29 \pm 3) \text{ °.}$

6.4.2 Spektroskopische Untersuchungen von MZ-7-P

Im Folgenden soll eine Untersuchung der Absorption und Emission von **MZ-7-P** bezüglich des FRET-Übergangs durchgeführt werden. Dafür werden zunächst jeweils die Absorptionsspektren von **57** und **MZ-7-P** in Abbildung 90 verglichen.



Abbildung 90: Vergleich der Absorptionsspektren von 57 und MZ-7-P.

Erkennbar ist, dass analog der Absorption von **MZ-5-P** und **MZ-6-P** ein zusätzlicher Wellenlängenbereich zwischen 430 – 580 nm auftritt, welcher wieder der gekuppelten Perylen-Einheit der intraannularen Einheit zuzuordnen ist. Zur näheren Untersuchung des FRET-Übergangs werden die Emissionsspektren von **MZ-7-P** bei den jeweiligen Anregungswellenlängen der lokalen Absorptions-Maxima bei 350 und 530 nm betrachtet (Abbildung 91).



Abbildung 91: Vergleich der Emissionsspektren der Fluoreszenzen von MZ-7-P mit einer Anregungswellenlänge von 350 und 530 nm.

Bei den Anregungswellenlängen von 350 bzw. 530 nm werden unterschiedliche Fluoreszenzspektren erhalten, was die selektive Anregung der Molekülbereiche zeigt. Auch hier wird ersichtlich, dass bei einer Anregungswellenlänge des MZ-Rückgrat von 350 nm auch die Perylen-Einheit des Moleküls emittiert. Im Folgenden soll überprüft werden, ob die Bedingung erfüllt ist, dass das Emissionsspektrum des Donors (MZ-Rückgrat) und das Absorptionsspektrum des Akzeptors (Perylen-Farbstoff) ein Überlappungsintegral besitzen. Hierfür wird zunächst ein Referenz-*Spacer* synthetisiert, welcher anschließend absorptionsund emissionsspektroskopisch untersucht wird.

6.4.2.1 Synthese Referenz-Spacer RS-3

Für anstehende Vergleichsmessung wird Referenz-*Spacer* **RS-3** mit terminalem Perylenmonoimidfluorophor hergestellt (Strukturformel **RS-3**, siehe Abbildung 92). Die mittels Standard-*Spartan*-Methode (MMFF) berechnete Höhe des Referenz-*Spacers* wird von der Methylgruppe bis zum Stickstoff des PMI-Derivats ermittelt und beträgt 1.8 nm.





RS-3 kann bereits durch drei synthetische Stufen zugänglich gemacht werden. Die erste Synthesestufestufe beginnt mit einer metallorganisch katalysierten Kreuzkupplung, indem kommerziell erhältliches 4-lodtoluol unter *Sonogashira-Hagihara*-Bedingungen mit T*i*PS-Acetylen zu Verbindung **59** in einer Ausbeute von 97 % umgesetzt wurde. Aus Kostengründen wurde ein T*i*PS-geschütztes Acetylen verwendet, da dieses anders als CPD*i*PS-Acetylen nicht zuvor arbeitsgruppenintern hergestellt werden muss, sondern kommerziell erhältlich ist. Dennoch konnte **59** beinahe quantitativ erhalten werden. Nach anschließender Entschützung der T*i*PS-Schutzgruppe mittels TBAF-Lösung [1 M in THF] konnte im zweiten Syntheseschritt das entstandene *p*-Tolylacetylen **60** in einer Ausbeute von 15 % erhalten werden. Dieses ist zwar ebenfalls kommerziell erhältlich, allerdings wurde eine schnelle Umsetzung der frisch generierten Substanz erwünscht, um eine Bildung des *Glaser*-Nebenprodukts auszuschließen.

In der dritten Synthesestufe wurde **60** dann mit Farbstoff **35** in einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion zu **RS-3** gekuppelt. Eine säulenchromatische Trennung war auch hier aufgrund ähnlicher Polarität nicht möglich, weshalb **RS-3** mittels *rec*GPC in einer Ausbeute von 57 % als roter Farbstoff isoliert werden konnte (Schema 34).



Schema 34: Synthese von **RS-3**: **a)** *TiPS*-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, Piperidin, THF, RT, 21 h, 97 %, **b)** TBAF-Lösung [1 M in THF], DCM, RT, 2 h, 15 %, **c) 35**, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul, PPh₃, Piperidin, THF, RT, 16 h, 57 %.

6.4.2.2 Spacer-Analyse

Nach erfolgreicher Synthese und Vermessung des Referenz-*Spacers* **RS-3** wird dieser mit dem Emissionsspektrum von **57** verglichen. Abbildung 93 zeigt das Absorptionsspektrum von **RS-3**, sowie das Emissionsspektrum von **57** bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.



Abbildung 93: Absorptionsspektrum von RS-3 und Emissionsspektrum von 57 bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die Bedingung für einen FRET-Übergang erfüllt sind, da das Emissionsspektrum des Donors (hier: **57**) und das Absorptionsspektrum des Akzeptors (hier: **RS-3**) ein Überlappungsintegral zwischen dem Wellenlängenbereich von 400 und 500 nm besitzt. Da analog zu **MZ-5-P** die Bedingungen für den Transfer erfüllt sind, wird im weiteren Verlauf ohne zusätzliche Analyse der Fluoreszenzanisotropie der Energietransfer als gegeben vorrausgesetzt.

6.5 Vergleich der betrachteten *Spacer*-Höhen

Nachdem sämtliche MZ mit unterschiedlich hohen intraannularen Einheiten synthetisiert wurden, sollen diese im Folgenden verglichen werden. Dafür werden zunächst die Emissionen der MZ bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm abgebildet (Abbildung 94).



Abbildung 94: Emissionsspektrum MZ-5-P, MZ-6-P und MZ-7-P bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm.

Wie zu erwarten, emittieren sowohl MZ als auch die intraannularen Einheiten im selben Wellenlängenbereich, jedoch unterscheiden sich die entsprechenden Intensitäten der jeweiligen Wellenlängenbereiche. Zur Analyse wurde der Anteil beider emittierender Bereiche an den integralen Gesamtfluoreszenzen berechnet und tabellarisch dargestellt. Als Wellenlängen-Grenze wurde dabei das lokale Minimum zwischen 500 und 550 nm gewählt. Da der FRET-Übergang mit dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor korreliert, wurden zusätzlich die Höhen der intraannularen Einheiten notiert. Die Zusammenstellung ist in Tabelle 3 dargestellt.

	Fluoreszenzanteil MZ	Fluoreszenzanteil Perylen	Höhe intraannulare Einheit [Å]	
M7 E D	360 – 520 nm	520 – 700 nm	15.3	
IVIZ-3-P	66.8 %	33.2 %		
M7 6 D	360 – 516 nm	516 – 700 nm	17.1	
IVIZ-0-P	75.3 %	24.7 %		
N47 7 D	360 – 511 nm	511 – 700 nm	8.5	
IVIZ-7-P	65.3 %	34.7 %		

Tabelle 3: Darstellung der anteiligen Fluoreszenz von MZ und Perylen von **MZ-5-P**, **MZ-6-P** und **MZ-7-P** mit jeweiliger Höhe der *Spacer*-Einheit.

Aus Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass die quantitative Korrelation zwischen Energietransfer und Abstand eines FRET-Übergangs verifiziert wurde. Je höher die *Spacer*-Einheit und damit der Abstand zwischen MZ und Perylen-Farbstoff ist, desto geringer ist auch der Fluoreszenzanteil des Perylens bei einer Anregung des MZ.

6.6 Fazit

Die Synthese und Isolierung der jeweiligen Zielverbindungen MZ-5-P, MZ-6-P und MZ-7-P wurde erfolgreich über den modularen Syntheseansatz des Plattform-Konzepts durchgeführt. Die funktionale Einheit konnte über eine Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplung kovalent an die Spacer-Einheit gekuppelt werden. Die Charakterisierung der Zielverbindungen erfolgte über NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und STM-Messungen. STM-Aufnahmen verifizieren das erwartete Packungskonzept und zeigen, dass die funktionale Einheit keinen Einfluss auf das Packungsmuster hat. Analog der Ergebnisse der berechneten MD-Simulation zu MZ-5-P konnten STM-Experimente zudem beweisen, dass die PMI-Einheit zu keinem Zeitpunkt weder auf der HOPG-Oberfläche noch auf dem MZ adsorbiert und sowohl eine mechanische als auch elektronische Entkopplung stattfindet. Weiterhin wurden die Zielverbindungen auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Anhand des Überlappungsintegrals zwischen Emissionsspektrum des Donors und Anregungsspektrum des Akzeptors, sowie die räumliche Nähe ihrer Chromophore, wurde die notwenige Grundvoraussetzung eines FRET-Übergangs erfüllt. Anisotropiemessungen der Arbeitsgruppe Lupton konnten schließlich einen Energietransfer nachweisen. Die Transferrate konnte dabei experimentell mit den unterschiedlichen Abständen der Chromophore in Relation gebracht werden.

7. Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue definierte Makrozyklen präsentiert, die durch ihre in drei lateralen Richtungen vororientierten Alkoxy-Seitenketten eine vorhersagbare Parkettierung der HOPG-Oberfläche an der Fest/Flüssig-Grenzfläche durch Selbstassemblierung ermöglichen und in der Lage sind die Oberfläche zu funktionalisieren. Die funktionale Einheit ist jeweils an einen Spacer gebunden, der kovalent an der Zentraleinheit des makrozyklischen Rückgrates befestigt ist. Die Funktionalisierung der Oberfläche konnte sowohl durch kovalente Bindungsknüpfung zweier Fulleren-Derivate durch eine Veresterung (Carbonsäure (Steglich-Veresterung)/Carbonsäurechlorid) als auch durch die Verknüpfung eines PMI-Derivats über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung (Sonogashira-Hagihara-Reaktion mit Iod-substituierter und Brom-substituierter PMI-Einheit) erzielt werden. Die Fulleren-Derivate stellten sich allerding als nicht stabil unter Standard-Aufarbeitungsprozessen heraus. Tabelle 4 stellt zusammengefasst die jeweiligen Ausbeuten der Syntheseschritte der betrachteten Fulleren-substituierten MZ im Vergleich zueinander dar. Es ist erkennbar, dass mit steigender Höhe der Spacer-Einheit die Ausbeuten der Reaktionen abnahmen. Weiterhin wurden die Ausbeuten bei der Veresterung über das Carbonsäurechlorid im Vergleich zu der Steglich-Veresterung (Carbonsäure) gesteigert.

	stat. Sonogashira-Hagihara-	Ringschluss		
(<i>Spacer</i> -Höhe)	Reaktion Zentraleinheit	(<i>Glaser</i> -Kupplung)	Veresterung	
MZ-3-F1 ^[71]	25.0/		Steglich: 40 %	
(kurz)	25 %	WIZ-3 : 64 %		
MZ-4-F1	20 %	NAT 33 + AA 9/	Steglich: 17 %	
(mittel)	20 %	IVIZ ZZ. 44 70		
TS-F2	/	/	Säurechlorid: 41 %	
MZ-4-F2			Säurechlorid: 68 %	
(mittel)	vgi. IVIZ ZZ	vgi. iviz 22		

 Tabelle 4: Zusammenfassung durchgeführter Reaktionen (Fulleren-substituiert) mit ihren Ausbeuten:

Berechnungen einer MD-Simulation zeigten deutlich, wie sich der Fulleren-Substituent trotz verlängerter *Spacer*-Einheit (egal ob mit Butyl-Verbindungskette oder verkürzter

98
Verbindungskette zum Fulleren) durch dynamische Eigenbewegungen auf der Oberfläche ablegte (vgl. Abbildung 96 a – c). Somit ist eine gewünschte Entkopplung der funktionalen Einheit von der Oberfläche dieser Zielverbindungen nicht gegeben. Zudem haben sich die Verbindungen bei der Aufreinigung teilweise zersetzt.



Abbildung 95: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Fulleren-substituierten MZ.

Es wurde gezeigt, dass die Verknüpfung eines starreren PMI-Substituenten eine mechanische und auch elektronische Entkopplung der Farbstoff-Einheit ermöglicht. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch modernste GFN-FF-Berechnungen (MD-Simulationen) unterstützt (vgl. Abbildung 96 d – f). Sie ergeben, dass die PMI-Einheit einen kleinsten Abstand von 2 nm über dem Graphitsubstrat einhält und sich somit sowohl im STM-Experiment als auch in der Simulation weder der Oberfläche noch dem makrozyklischen Rückgrat nähert.



Abbildung 96: Zwei Sequenzen von Standbildern von MD-Simulationen für **a**) - **c**): **MZ-4-F1** (a: 0 ps; b: 20 ps; 50 ps) und **d**) – **f**): **MZ-5-P** (d:0 ps; e: 40 ps; f: 1 ns) auf einem Graphenausschnitt C₉₂₄H₈₄ in einem GBSA-Lösungsmittelkontinuum, erhalten durch GFN-FF in THF bei 298 K.

Werden die zusammengefassten Ausbeuten der Syntheseschritte der Perylen-substituierten MZ in Tabelle 5 betrachtet, ist ersichtlich, dass eine Umsetzung des Perylen-Derivats in einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion über Iod-substituierte Aromaten synthetisch höhere Ausbeuten generiert als eine Brom-substituierte Variante des Farbstoffs.

	stat. Kreuzkupplung	Ringschluss	Entschützung zum	Sonogashira-
(<i>Spacer</i> -Höhe)	Zentraleinheit	(<i>Glaser</i> -Kupplung)	terminalen Alkin	Hagihara-Reaktion
MZ-5-P	24 %	M7 20 : 22 %	62 %	DMI 35. 20 %
(mittel)	24 /0	IVIZ 30 . 32 /0	02 /6	FIVII 33 . 30 %
MZ-6-P	12 %	M7 48 : 50 %	60 %	DMI 49·15 %
(lang)	12 70	WIZ 40 . 30 %	00 /0	101 49. 19 %
MZ-7-P	22.0/	M7 E7: 22 %	EE 9/	
(kurz)	22 %	IVIZ 37 : 33 %	55 %	FIVII 4 3 . 11 70

 Tabelle 5: Zusammenfassung durchgeführter Reaktionen (Perylen-substituiert) mit ihren Ausbeuten:

Tabelle 6 fasst die *via* STM-Untersuchungen ermittelten Gitterparameter der Einheitszellen der reinen Substanzen sowie die der binären Mischungen mit einem literaturbekannten Polygon **P**₆ zusammen. Es ist ersichtlich, dass die Gitterparameter der untersuchten Reinsubstanzen keine Änderungen zeigen. Sowohl die Austauschbarkeit der *Spacer* (verschiedene Höhen), sowie die der funktionalen-Einheit (sphärische Fulleren-Kugel oder starre PMI-Einheit) unterstreicht somit die Planbarkeit der supramolekularen Packungen sowie den modularen Ansatz der Syntheseroute ohne Zusammenbruch des übergeordneten Packungskonzepts. Die durchgeführten Mischungsexperimente ergaben die Bildung 2Dkristalliner Suprastrukturen. Durch die Cokristalle wurden die Gitterkonstanten um 15 % vergrößert. Es ist somit unter präziser Kontrolle möglich, die intermolekularen Abstände der Zentraleinheiten zueinander auf der Oberfläche zu beeinflussen.

	Einheitszelle	Mischungsexperiment mit P ₆	
MZ-3-F1 ^[71]	<i>a</i> = <i>b</i> = (10.4 ± 0.4) nm	<i>a</i> = <i>b</i> = (12.0 ± 0.2) nm	
	$\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$	𝒴(a,b) = (60 ± 2) °	
N/7 / E1	<i>a</i> = <i>b</i> = (10.5 ± 0.3) nm	/	
IVIZ-4-F1	$\gamma(a,b) = (60 \pm 3)^{\circ}$		
MZ-5-P	<i>a</i> = <i>b</i> = (10.4 ± 0.3) nm	<i>a</i> = <i>b</i> = (12.0 ± 0.3) nm	
	$\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$	$\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^{\circ}$	
MZ-6-P	<i>a</i> = <i>b</i> = (10.5 ± 0.3) nm	/	
	$\gamma(a,b) = (60 \pm 3)^{\circ}$		
MZ-7-P	<i>a</i> = <i>b</i> = (10.5 ± 0.3) nm		
	$\gamma(a,b) = (60 \pm 3)^{\circ}$		
		1	

Tabelle 6: Zusammenfassung via STM ermittelter Gitterparameter:

Weiterhin wurden spektroskopische Eigenschaften der Perylen-substituierten MZ untersucht. Anhand des Überlappungsintegrals zwischen Emissionsspektrum des Donors und Anregungsspektrum des Akzeptors sowie der räumlichen Nähe der zwei Chromophore, wurde die notwenige Grundvoraussetzung eines FRET-Übergangs erfüllt. Messungen der Fluoreszenzanisotropie der Arbeitsgruppe *Lupton* konnten schließlich einen Energietransfer nachweisen. Es wurden verschiedene *Spacer*-Höhen synthetisch dargestellt, um den Einfluss der Abstände zwischen Substrat und Oberfläche auf den FRET-Energietransfer zu untersuchen. Der Vergleich verschiedener *Spacer*-Höhen konnte die quantitative Korrelation zwischen Energietransfer und Abstand des FRET-Übergangs bestätigen. Je höher die *Spacer*-Einheit und damit der Abstand zwischen MZ und Perylen-Farbstoff ist, desto geringer ist auch der Fluoreszenzanteil des Perylens bei einer Anregung des MZ. Abbildung 97 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen, bestehend aus MZ und RS-Molekülen. Es wird vorallem die Vielseitigkeit des modularen Ansatzes erkennbar.



Abbildung 97: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten MZ- und RS-Verbindungen.

Zukünftig wäre eine weitere Verlängerung der *Spacer*-Einheit denkbar. Bedingt durch die individuell begrenzende Persistenzlänge des *Spacers* kann dessen Rigidität über Anbringen von symmetrisch jeweils in *ortho*-Position zur Hauptkette platzierten 4-Methoxyphenyl-Resten gefördert werden (vgl. Strukturformel Abbildung 98 a). Aufgrund des sterischen Anspruchs der 4-Methoxyphenyl-Reste sollte dadurch eine größere Persistenzlänge erreicht werden. Vorarbeiten zu **RS-4** waren bereits erfolgreich. Angelehnt an **RS-4** zeigt Abbildung 98 b) den komplementären Makrozyklus **MZ-8-P**. Die dargestellte *Spacer*-Einheit

gehört zur Klasse der Quinquephenylene und eröffnet zusätzliche Einblicke in die Grenzen des FRET-Übergangs durch erneute Verlängerung der *Spacer*-Einheit.



Abbildung 98: a) Strukturformel **RS-4** mit Quinquephenylen-Einheit als *Spacer*; **b)** Sturkturformel des potentiellen **MZ-8-P** mit Quinquephenylen-Einheit als *Spacer*.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Alle sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden mittels Schlenk-Technik in ausgeheizten Glasapparaturen unter einer Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die verwendeten Basen wurden zuvor getrocknet (NEt₃ und Piperidin über CaH₂) und frisch unter Argon destilliert. Alle weiteren trockenen Lösungsmittel (DCM, THF, DMF, Ethanol, Toluol) wurden über einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (MB-SPS-800, Fa. M. Braun Inertgas-Systeme GmbH) getrocknet und unmittelbar vor den Reaktionen entnommen. Lösungsmittel, die für die Aufreinigung und Aufarbeitung verwendet wurden, wurden in technischer Qualität bezogen und vor Verwendung destilliert (DCM, CH, EE). Sauerstoffund feuchtigkeitsempfindlichen Katalysatoren wie Pd(PPh₃)₄ wurden in der Glovebox gelagert und erst vor Verwendung bereits abgewogen daraus entnommen. Die STM-Messungen wurden von Tristan J. Keller und D. Hofmeister durchgeführt. Die NMR-spektroskopischen Messungen, sowie die massenspektrometrischen Messungen wurden jeweils unter der Leitung von Frau Dr. Senada Nozinovic bzw. von Frau Dr. Marianne Engeser in der Zentralanalytik der Universität Bonn durchgeführt.

8.2 Geräte und Methoden

Säulenchromatographie

Säulen:Glassäulen mit eingesetzter Glasfritte (Durchmesser: 30-120 mm);Stationäre Phase:Kieselgel (60 M, 40-63 μm).

Dünnschichtchromatographie (DC)

 Aluminiumfolien: Alugram[®] SIL G/UV254, (0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator), MarkeMachery-Nagel;
 Detektion: Fluoreszenzlöschung des Leuchtindikators (λ = 254 nm) Eigenfluoreszenz der Substanzflecken (λ = 366 nm).

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Analytische GPC (Anlage 1 / Anlage 2)

Pumpe:	Agilent Technologies IsoPump G1310A
Autosampler:	Agilent Technologies ALS G1329A
UV-Detektor:	Agilent Technologies VWD G1314B
RI-Detektor:	Agilent Technologies RID G1362A
Säulen:	4 Säulen-Set, PSS Polymer Standard Service GmbH, Polystyrol, 8 mm
	\times 300 mm, Porosität: 10 ² , 10 ³ , 10 ⁵ bzw. 106 Å, mit Vorsäule / 3 Säulen-
	Set, PSS Polymer Standard Service GmbH, Polystyrol, 8 mm × 300 mm,
	Porosität 10 ² , 10 ³ bzw. 10 ⁵ Å, mit Vorsäule
Eluent:	THF, stabilisiert mit 2.5 ppm BHT (HPLC-grade, Fisher)
Kalibrierung:	Polystyrol-Standards (PSS Polymer Standard Service GmbH, Mainz)

Rezyklisierende Gelpermeatationschromatographie (recGPC)

Pumpe:	Shimadzu LC-20 AD
Entgaser:	Shimadzu DGU-20 A3
Autosampler:	Shimadzu SIL-20 A HAT
UV-Detektor:	Shimadzu SPD-20 A
Säulenofen:	Shimadzu CTO-20 AC
Fraktionssammler:	Shimadzu FRC-10 A
Umschaltventile:	Shimadzu FCV-20 AH2
Säulen:	3 Säulen-Set, PSS Polymer Standard Service GmbH, Polystyrol, 20 mm
	×300 mm, Porosität 10₃ Å
Eluent:	THF (p.a.), stabilisiert mit 2.5 ppm BHT (Firma Fisher), Flussrate 6 mL/mir

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Dr. Senada Nozinovic, Universität Bonn

¹H- und ¹³C-NMR: AM 300 (300.1 MHz bzw. 75.5 MHz), AM 400 (400.1 MHz bzw. 100.6 MHz), AM 500 (500.1 MHz bzw. 125.8 MHz), AM 700 (700.1 MHz bzw. 176.0; Firma Bruker;

Referenzen ^[122] :	$CDCl_3$ (¹ H: 7.26 ppm, ¹³ C: 77.16 ppm), CD_2Cl_2 (¹ H: 5.32 ppm, ¹³ C:
	53.84 ppm);
Signale:	s: Singulett, d: Dublett, dd: Dublett von Dubletts, t: Triplett, m: Multiplett;
Software:	MestReNova 8 (Version 8.0.1-10878, Fa. Mestrelab Research, S.L.).

Massenspektrometrie (MS)

Dr. Marianne Engeser, Universität Bonn

EI:	MAT 95 XL Sektorfeldgerät, (Fa. Thermo Finnigan);	
	MAT 90 Sektorfeldgerät (Fa. Thermo Finnigan);	
ESI:	micrOTOF-Q Flugzeitspektrometer (Fa. Bruker Daltonik GmbH)	
MALDI:	autoflex II TOF/TOF Flugzeitspektrometer (Fa. BrukerDaltonik GmbH),	
	(Matrix: DCTB).	

Rastertunnelmikroskopie (STM)

Dr. Stefan S.-S. Jester, Universität Bonn T. J. Keller, D. Hofmeister und J. Gabriel

STM-Gerät: Agilent 5500 SPM System (Fa. Agilent Technologies), auf aktiv geregeltem Schwingungsdämpfer (HalcyonicsWorkstation, Fa.Halcyonics) montiert in selbstgebauten Schalldämpfungsschrank.

Spitze: mechanisch geschnittener Pt/Ir (80/20)-Draht (\emptyset = 0.25 mm).

Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol

Oberfläche: HOPG (ZYB-Qualität, Fa. MikroMasch und Fa. TipsNano) nach mechanischer Exfoliation mit Klebeband.

Probenpräparation: $0.2 \ \mu L - 1 \ \mu L$ einer 10^{-5} mol bis 10^{-7} mol Lösung.

Bias-Spannungen: -0.4 V und -1.6 V.

Soll-Stromwert: 3 pA–100 pA.

Software: Programmpaket SPIP 5 (Fa. Image Metrology).

Molekülmodelle

Software: Spartan'08 (Version 1.2.0, Fa.Wavefunction Inc.) und UCSF Chimera^[123] (Version 1.13rc).

8.3 Synthesen

8.3.1 Synthese Eckbaustein 15

<u>1 (AK-15)</u>



1-Bromo-4-iodo-2-methoxybenzol (4.38 g, 14.0 mmol) wurde unter einer Argon-Schutzatmosphäre in DCM (25 mL) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Dann wurde eine BBr₃-Lösung [1 \bowtie in DCM] (21 mL) hinzugefügt und die Lösung anschließend bei RT für 19 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser und NaCl-Lösung (ges.) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Anschließendes Lösen des Rückstandes in CHCl₃ und Kühlen auf -20 °C führte zur Bildung eines farblosen Feststoffs. Dieser wurde abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen. 7.75 g (25.9 mmol, 97 %) von **1** wurden als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₆H₄BrlO

Molekulargewicht: 298.91 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.37 (d, ${}^{4}J_{HH}$ = 1.9 Hz, 1H), 7.16 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, 1H), 7.12 (dd, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, ${}^{4}J_{HH}$ = 1.9 Hz, 1H), 5.53 (s, 1H).

¹³**C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 153.1, 133.3, 131.1, 125.4, 110.4, 93.2.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 298.0 (100) [M]^{+•}, 173.0 (30) [M-I]⁺. Berechnete exakte Masse: 297.85 m/z.

2 (AK-16)



1 (7.74 g, 25.9 mmol), 1-Iodohexadecan (11.0 g, 31.1 mmol) und K₂CO₃ (14.3 g, 104 mmol) wurden in Aceton (150 mL) suspendiert und bei 60 °C für 48 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCI-Lösung [1 M] und NaCI-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus EtOH wurden 12.9 g von **2** (24.6 mmol, 95 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C22H36BrIO

Molekulargewicht: 523.34 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.22 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 7.15 (d, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 7.13 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 1H), 3.98 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H), 1.86 – 1.78 (m, 2H), 1.53 – 1.44 (m, 2H), 1.39 – 1.22 (m, 24H), 0.90 – 0.86 (m, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 156.3, 134.6, 130.8, 122.4, 112.5, 92.5, 69.6, 32.1, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 29.1, 26.1, 22.9, 14.3.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 524.1 (20) [M]^{+•}, 297.9 (100) [M-C₁₆H₃₃O]⁺. Berechnete exakte Masse: 522.10 m/z.

<u>3 (AK-18)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurden **2** (11.0 g, 21.0 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (369 mg, 0.526 mmol), Cul (400 mg, 2.10 mmol) und PPh₃ (1.10 g, 4.20 mmol) in THF (60 mL) und Piperidin (30 mL) suspendiert. TMS-Acetylen (2.17 g, 22.1 mmol) wurde hinzugefügt und die Suspension wurde bei RT für 16 h gerührt. Erst wurde $PdCl_2(PPh_3)_2$ (369 mg, 0.526 mmol) erneut zugegeben, dann CPD*i*PS-Acetylen (10.9 g, 52.5 mmol). Die Suspension wurde bei 55 °C für weitere 23 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, R_f = 0.5) wurden 11.0 g von **3** (17.8 mmol, 85 %) als braunes Öl erhalten.

Summenformel: C₃₉H₆₅NOSi₂

Molekulargewicht: 620.12 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.32 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 6.97 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 6.91 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 3.98 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2H), 2.42 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 1.92 - 1.84 (m, 2H), 1.83 - 1.76 (m, 2H), 1.51 - 1.44 (m, 2H), 1.26 (s, 26H), 1.13 - 1.08 (m, 12H), 0.91 - 0.85 (m, 3H), 0.85 - 0.78 (m, 2H), 0.25 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 160.0, 133.6, 124.5, 124.1, 119.9, 114.9, 113.1, 104.9, 103.9, 96.0, 9546, 68.7, 32.1, 29.9, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.2, 22.8, 21.5, 21.0, 18.5, 18.4, 18.1, 14.3, 12.0, 11.9, 9.8.

MS (ESI+), m/z (%): 642.450 (100) [M+Na]⁺, 682.390 (51) [M+K]⁺. Berechnete exakte Masse: 619.46 m/z.

<u>4 (AK-41)</u>



3 (8.00 g, 12.90 mmol) wurde in BHT-freiem THF (100 mL) und MeOH (100 mL) gelöst. Danach wurde K₂CO₃ (3.57 g, 25.8 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde bei RT für 2 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde mit Wasser und NaCl-Lösung (ges.) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 2:1, R_f = 0.4) wurden 6.22 g von **4** (11.35 mmol, 88 %) als gelbes Öl erhalten.

Summenformel: C₃₆H₅₇NOSi

Molekulargewicht: 547.94 g/mol

¹**H NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.35 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 7.00 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1.3 Hz, 1H), 6.94 (d, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 3.98 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2H), 3.14 (s, 1H), 2.42 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 1.94 - 1.84 (m, 2H), 1.84 - 1.75 (m, 2H), 1.52 - 1.44 (m, 2H), 1.28 (d, J_{HH} = 16.3 Hz, 24H), 1.15 - 1.03 (m, 14H), 0.91 - 0.85 (m, 3H), 0.85 - 0.79 (m, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 160.0, 133.7, 124.1, 123.5, 119.9, 115.1, 113.5, 103.7, 95.5, 83.6, 78.7, 68.7, 32.1, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.2, 22.8, 21.5, 20.9, 18.4, 18.1, 14.3, 11.9, 9.7.

MS (EI, 70 eV, 150 °C), m/z (%): 547.42 (70) [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 547.4 m/z.

<u>5 (AK-33)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurde 3,5-Dibromtoluol (25.00 g, 0.1 mol) in THF (200 mL) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*-BuLi [2.5 M in Hexan] (40 mL) langsam hinzugefügt. Das Gemisch wurde bei -78 °C für 2 h gerührt. I₂ (27.92 g, 0.11 mol), gelöst in THF (50 mL), wurde der gekühlten Lösung hinzugefügt und bei -78 °C -> RT für weitere 10 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy, $R_f = 0.4$) wurden 24.94 g von **5** (84 mmol, 84 %) als farbloses Öl erhalten.

Summenformel: C7H6Brl

Molekulargewicht: 296.93 g/mol

¹**H NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.66 (td, ⁴J_{HH} = 1.7, 0.7 Hz, 1H), 7.47 (tq, ⁴J_{HH} = 1.4, 0.7 Hz, 1H), 7.29 (tq, ⁴J_{HH} = 1.4, 0.7 Hz, 1H), 2.28 (q, ³J_{HH} = 0.7 Hz, 3H).

¹³**C NMR** (101 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 141.9, 136.8, 136.7, 131.6, 122.7, 94.2, 20.7.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 296.8 (100) [M]^{+•}, 216.9 (10) [M-Br]⁺, 168.9 (40) [M-I]⁺. Berechnete exakte Masse:295.87 m/z.

<u>6 (AK-42)</u>



Unter Schlenkbedinungen wurden **5** (4.45 g, 15.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (520 mg, 0.45 mmol) und Cul (171.4 mg, 0.90 mmol) in THF (80 mL) und NEt₃ (70 mL) suspendiert. Danach wurde **4** (8.726 g, 16.0 mmol) zugegeben und die Suspension bei RT für 20 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, R_f = 0.6) wurden 8.323 g von **6** (11.61 mmol, 77 %) als gelbes Öl erhalten.

Summenformel: C43H62BrNOSi

Molekulargewicht: 716.96 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.49 (m, 1H), 7.38 (dd, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 7.31 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 7.27 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 7.03 (dd, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 1.3 Hz, 1H), 6.96 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 1H), 4.01 (t, ³*J*_{HH} = 6.4 Hz, 2H), 2.43 (t, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.94 – 1.86 (m, 2H), 1.84 – 1.78 (m, 2H), 1.51 – 1.46 (m, 2H), 1.26 (d, *J*_{HH} = 16.3 Hz, 24H), 1.14 – 1.09 (m, 14H), 0.89 – 0.86 (m, 3H), 0.85 – 0.81 (m, 2H).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 160.0, 140.1, 133.7, 132.4, 131.4, 130.9, 124.6, 124.1, 123.6, 122.0, 119.8, 114.4, 113.1, 103.7, 95.4, 90.1, 89.5, 68.6, 31.9, 29.7, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 29.7, 26.1, 22.7, 21.3, 21.0, 20.8, 18.2, 18.0, 14.1, 11.8, 9.6.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 716.8 (80) [M]^{+•}, 454.3 (40) [M-Br]⁺. Berechnete exakte Masse: 715.38 m/z.

<u>7 (AK-43)</u>



Unter Schlenkbedinungen wurden **6** (8.32 g, 11.61 mmol), Pd(PPh₃)₄ (402.15 mg, 0.348 mmol) und Cul (133.3 mg, 0.70 mmol) in THF (60 mL) und NEt₃ (60 mL) suspendiert. Danach wurde CPDMS-Acetylen (2.28 g, 15.09 mmol) zugegeben und die Suspension bei 80 °C für 14 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:2, $R_f = 0.5$) wurden 8.23 g von **7** (10.45 mmol, 90 %) als braunes Öl erhalten.

Summenformel: C₅₁H₇₄N₂OSi₂

Molekulargewicht: 787.34 g/mol

¹**H NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT) δ [ppm] = 7.45 – 7.43 (m, 1H), 7.39 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 7.36 – 7.32 (m, 1H), 7.30 – 7.27 (m, 1H), 7.05 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1.4 Hz, 1H), 7.01 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 4.02 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H), 2.53 – 2.38 (m, 4H), 2.34 (s, 3H), 1.97 – 1.75 (m, 6H), 1.54 – 1.46 (m, 2H), 1.40 – 1.21 (m, 28H), 1.17 – 1.06 (m, 14H), 0.95 – 0.73 (m, 9H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 160.6, 139.3, 134.1, 133.2, 133.0, 132.5, 124.9, 124.0, 123.7, 123.6, 120.3, 115.1, 113.5, 105.9, 104.2, 96.1, 93.3, 90.5, 89.9, 69.3, 32.5, 30.3, 30.2, 30.0, 29.9, 27.5, 26.7, 23.3, 21.9, 21.3, 21.2, 21.0, 18.6, 18.3, 16.2, 14.5, 12.4, 10.2.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): m/z berechnet für C₅₁H₇₄N₂OSi₂: 786.53; beobachtet: 786.6.

<u>8 (AK-44)</u>



7 (9.221 g, 11.71 mmol) und K₂CO₃ (4.86 g, 35.14 mmol) wurden in MeOH (60 mL) und THF (60 mL) suspendiert. Die Suspension wurde bei RT für 1 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, $R_{\rm f}$ = 0.4) wurden 6.20 g von **7** (9.37 mmol, 80 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₄₅H₆₃NOSi

Molekulargewicht: 662.09 g/mol

¹**H NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 7.47 (s, 1H), 7.38 (d, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.03 (dd, ³*J*_{HH} = 7.7 Hz, 1.3 Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 4.01 (t, ³*J*_{HH} = 6.4 Hz, 2H), 3.06 (s, 1H), 2.48 - 2.38 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.95 - 1.76 (m, 4H), 1.53 - 1.45 (m, 2H), 1.39 - 1.21 (m, 26H), 1.19 - 1.03 (m, 14H), 0.91 - 0.84 (m, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 160.1, 138.5, 133.8, 132.9, 132.7, 132.4, 124.4, 123.7, 123.2, 122.4, 119.9, 114.5, 113.0, 103.9, 95.4, 90.2, 89.7, 83.0, 77.6, 68.7, 32.1, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 22.8, 21.5, 21.2, 20.9, 18.4, 18.1, 14.3, 11.9, 9.7.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): m/z berechnet für C₄₅H₆₃NOSi: 661.47; beobachtet: 660.2.

9 (AK-34)



Unter Schlenkbedingungen wurden (4-Fluorophenyl)boronsäure (5.60 g, 40.0 mmol), 1-Iodo-4-Nitrobenzol (9.96 g, 40.0 mmol) und K_2CO_3 (16.6 g, 120 mmol) zusammen vorgelegt. Es wurde Pd(PPh₃)₄ (924 mg, 0.80 mmol) zugegeben. Danach wurden Toluol (150 mL) und Ethanol (100 mL) hinzugefügt. Die Suspension wurde bei 45 °C gerührt. Nach 45 h wurde Pd(PPh₃)₄ (260 mg, 0.225 mmol) erneut zugegeben und die Suspension wurde bei 45 °C weitere 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, R_f = 0.6) erhalten und anschließend in Ethanol gelöst. Der nach Zugabe von Wasser gebildete farblose Niederschlag wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 6.42 g von **9** (29.6 mmol, 74 %) als blassgelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C12H8FNO2

Molekulargewicht: 217.2 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 8.29 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 7.63 – 7.57 (m, 2H), 7.22 – 7.15 (m, 2H).

¹³**C-NMR** (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 164.5, 146.7, 135.1, 129.3, 129.3, 127.8, 124.3, 116.4.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 217.1 (100) [M]^{+•}, 170.1 (100) [M-NO₂]⁺. Berechnete exakte Masse: 217.05 m/z.

10 (AK-35)



2,7-Dibromo-9*H*-Carbazol (4.49 g, 13.8 mmol), **9** (6.00 g, 27.6 mmol) und K_2CO_3 (7.63 g, 55.2 mmol) wurden in DMF (250 mL) suspendiert und bei 150 °C für 22 h gerührt. Der resultierende gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Toluol wurden 2.61 g von **10** (5.00 mmol, 36 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₄H₁₄Br₂N₂O₂

Molekulargewicht: 522.2 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 8.39 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 7.97 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 7.89 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.85 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 2H), 7.66 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.56 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 7.44 (dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 147.6, 146.4, 141.8, 138.9, 137.3, 129.5, 128.1, 127.8, 124.5, 124.1, 122.1, 121.8, 120.3, 113.2.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 521.9 (38) [M]^{+•}, 491.9 (100) [M-O₂]⁺. Berechnete exakte Masse: 519.94 m/z.

<u>11 (AK-36)</u>



10 (2.60 g, 4.98 mmol) wurde in DCM (50 mL), H₂O (60 mL) und MeCN (300 mL) suspendiert. Danach wurde NiCl₂•6 H₂O (354 mg, 1.49 mmol) hinzugefügt. Nach 5 min wurde NaBH₄ (1.44 g, 38.1 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde bei 90 °C für 16 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 2.43 g von **11** (4.94 mmol, 99 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₄H₁₆Br₂N₂

Molekulargewicht: 492.21 g/mol

¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.55 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 7.53 – 7.47 (m, 4H), 7.42 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H), 7.39 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H), 6.82 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 3.81 (s, 2H).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein ¹³C-NMR gemessen werden.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 491.9 (100) [M]^{+•}, 413.0 (10) [M-Br]⁺, 332.1 (20) [M-2 Br]⁺. Berechnete exakte Masse: 489.97 m/z.

12 (AK-37)



11 (50.6 mg, 0.102 mmol) wurde in MeCN (10 mL) und H₂O (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde $HCl_{(aq)}$ [konz.] (0.2 mL) hinzugegeben. NaNO₂ (14.4 mg, 0.209 mmol) wurde separat in H₂O (5 mL) gelöst und der Lösung tropfenweise zugegeben. Bei RT nach 1 h Rühren wurde KI (86.5 mg, 0.521 mmol), gelöst in H₂O (5 mL), hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Reflux für weitere 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch bis zur Entfärbung mit Na₂SO₃-Lösung verdünnt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit NaCl-Lösung (ges.) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 5:1, R_f = 0.7) wurden 26.5 mg von **12** (44 µmol, 43 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₄H₁₄Br₂IN

Molekulargewicht: 603.10 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.96 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 7.86 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.80 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.58 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.55 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 7.45 – 7.41 (m, 4H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 142.0, 140.3, 139.6, 138.3, 136.1, 129.1, 128.8, 127.6, 123.9, 122.0, 121.7, 120.2, 113.2, 93.9.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 602.9 (100) [M]^{+•}, 477.0 (60) [M-I]⁺. Berechnete exakte Masse: 600.85 m/z.

13 (AK-38)



Unter Schlenkbedinungen wurden **12** (1.86 g, 3.08 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (218 mg, 0.308 mmol), Cul (118 mg, 0.616 mmol) und PPh₃ (105 mg, 0.399 mmol) in THF (40 mL) und NEt₃ (25 mL) suspendiert. Danach wurde CPDMS-Acetylen (0.606 mg, 4.00 mmol) zugegeben und die Suspension bei RT für 24 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 3:7, R_f = 0.6) wurden 1.21 g von **13** (1.93 mmol, 63 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₂H₂₆Br₂N₂Si

Molekulargewicht: 626.47 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.95 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H), 7.84 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.65 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.61 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.58 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.54 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 7.42 (dd, ³J_{HH} = 8.3Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 2.47 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 1.93 – 1.83 (m, 2H), 0.93 – 0.85 (m, 2H), 0.30 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 141.9, 140.4, 140.3, 136.1, 132.8, 129.0, 127.6, 127.1, 123.9, 122.4, 121.9, 121.7, 120.2, 119.9, 113.2, 106.3, 93.4, 20.8, 20.7, 15.9.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 626.0 (80) [M]^{+•}, 558.0 (40) [M-C₄H₆N]⁺, 501.0 (100) [M-C₆H₁₂NSi]⁺. Berechnete exakte Masse: 624.02 m/z.

14 (AK-45)



Unter Schlenkbedinungen wurden **13** (402 mg, 0.641 mmol), Pd(PPh₃)₄ (148 mg, 0.128 mmol) und CuI (48.8 mg, 0.256 mmol) in THF (20 mL) und Piperidin (20 mL) suspendiert. Dann wurde **8** (2.97 g, 4.49 mmol) zugegeben und die Suspension wurde anschließend bei 80 °C für 40 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 3:7, $R_{\rm f}$ = 0.5) wurden 1.08 g von **14** (0.601 mmol, 94 %) als gelbes Harz erhalten.

Summenformel: C122H150N4O2Si3

Molekulargewicht: 1788.82 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 8.11 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.69 – 7.65 (m, 4H), 7.62 – 7.60 (m, 4H), 7.53 (t, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 2H), 7.48 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2H), 7.38 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 4H), 7.03 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H), 6.97 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H), 4.01 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 4H), 2.50 – 2.40 (m, 6H), 2.35 (s, 6H), 1.95 – 1.87 (m, 6H), 1.88 – 1.77 (m, 6H), 1.54 – 1.44 (m, 4H), 1.33 – 1.21 (m, 52H), 1.14 – 1.07 (m, 28H), 0.91 – 0.81 (m, 6H), 0.29 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 160.1, 141.3, 140.5, 140.1, 138.5, 136.5, 133.8, 132.8, 132.4, 132.2, 131.9, 128.9, 127.7, 127.1, 124.5, 124.2, 123.7, 123.7, 123.3, 123.2, 122.3, 121.0, 120.7, 112.0, 114.5, 113.3, 113.0, 106.3, 103.9, 95.4, 93.4, 90.9, 90.4, 89.6, 89.0, 68.7, 32.1, 29.9, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 22.8, 21.5, 21.2, 20.9, 20.8, 20.7, 18.4, 18.1, 15.9, 14.3, 11.9, 9.7.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 1787.2 [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 1787.11 m/z.

15 (AK-67)



14 (1.08 g, 0.601 mmol) wurde in DCM (40 mL) gelöst. Dann wurden K_2CO_3 (249 mg, 1.80 mmol) und MeOH (20 mL) hinzugefügt. Die Suspension wurde bei RT für 3 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, R_f = 0.5) wurden 647 mg von **15** (0.389 mmol, 65 %) als gelbes Harz erhalten.

Summenformel: $C_{116}H_{139}N_3O_2Si_2$

Molekulargewicht: 1663.58 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 8.11 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.72 – 7.59 (m, 8H), 7.53 (t, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 2H), 7.48 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2H), 7.38 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.34 – 7.33 (m, 2H), 7.32 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H), 7.03 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H), 6.97 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H), 4.01 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 4H), 3.17 (s, 1H), 2.43 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H), 2.35 (s, 6H), 1.97 – 1.73 (m, 8H), 1.54 – 1.44 (m, 4H), 1.33 – 1.21 (m, 48H), 1.14 – 1.07 (m, 28H), 0.90 – 0.81 (m, 8H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 160.1, 141.3, 140.5, 140.1, 138.5, 136.5, 133.8, 132.8, 132.4, 132.1, 131.9, 128.9, 127.7, 127.1, 124.5, 124.2, 123.7, 123.7, 123.3, 123.2, 122.3, 121.0, 120.7, 112.0, 114.5, 113.3, 113.0, 106.3, 103.9, 95.4, 93.4, 90.9, 90.4, 89.6, 89.0, 68.7, 32.1, 29.9, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 22.8, 21.5, 21.2, 20.9, 20.8, 20.7, 18.4, 18.1, 15.9, 14.3, 12.0, 9.7.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 1663.58 [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 1662.04 m/z.

8.3.2 Synthese MZ-4-F1

16 (AK-11)



Unter Schlenkbedingungen wurden 1,4-Diiodobenzol (2.64 g, 7.99 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (280 mg, 0.399 mmol), Cul (152 mg, 0.799 mmol) und PPh₃ (105 mg, 0.399 mmol) in THF (25 mL) und Piperidin (10 mL) suspendiert. Danach wurde Propargylalkohol (448 mg, 7.99 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde bei 40 °C für 3 h gerührt. Anschließend wurde T*i*PS-Acetylen (1.46 g, 7.99 mmol) hinzugefügt und die Suspension wurde bei 40 °C weitere 17 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_f = 0.4$) wurden 988 mg von **16** (3.16 mmol, 40 %) als gelb-bräunliches Öl erhalten.

Summenformel: C₂₀H₂₈OSi

Molekulargewicht: 312.53 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.42 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.36 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 4.50 (s, 2H), 1.70 (s, 1H), 1.13 (s, 21H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 132.1, 131.6, 123.8, 122.5, 106.6, 93.0, 89.1, 85.5, 51.8, 18.8, 11.4.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 312.2 (15) [M]^{+•}, 269.2 (100) [M-C₃H₇]⁺, 227.1 (30) [M-C₃H₇-C₃H₇]⁺, 213.1 (33) [M-C₃H₇-C₃H₃O]⁺. Berechnete exakte Masse: 312.19 m/z.

<u>17 (AK-12)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurde **16** in DCM (30 mL) gelöst. Dann wurde TBAF-Lösung [1 м in THF] (7.72 mL, 7.72 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde bei RT für 20 h gerührt. Es wurde Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM

extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_f = 0.3$) wurden 363 mg von **17** (2.32 mmol, 75 %) als brauner Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₁H₈O

Molekulargewicht: 156.18 g/mol

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.43 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.38 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H),
4.50 (s, 2H), 3.16 (s, 1H), 1.68 (s, 1H).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 132.2, 131.7, 123.1, 122.4, 89.3, 85.3, 83.2, 79.1, 51.8.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 156.1 (90) [M]^{+•}, 155.1 (100) [M-H]⁺, 139.1 (25) [M-H₂O]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 156.06 m/z.

18 (OC-Praktikum)



Tetraphenylmethan (580 mg, 1.81 mmol) wurde in CHCl₃ (30 mL) suspendiert. Danach wurden I_2 (1.38 g, 4.53 mmol) und PhI(O₂CCF₃)₂ (1.38 g, 5.43 mmol) zugegeben und die Suspension wurde bei 70 °C für 21 h gerührt. Nach Abkühlen wurde der ausgefalle Feststoff abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Produkt wurde unter Vakuum getrocknet. Es wurden 845 mg von **18** (1.03 mmol, 57 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₅H₁₆I₄

Molekulargewicht: 824.02 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 7.58 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, 8H), 6.88 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.7 Hz, 8H).

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 823.7 (45) [M]^{+•}, 620.7 (80) [M–C₆H₄I]⁺. Berechnete exakte Masse: 823.74 m/z.

<u>19 (AK-13)</u>



18 (800 mg, 0.971 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (116 mg, 0.103 mmol), Cul (37.0 mg, 0.194 mmol) und PPh₃ (102 mg, 0.395 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (35 mL) und Piperidin (20 mL) suspendiert. Dann wurde **17** (303 mg, 1.94 mmol) hinzugefügt und die Suspension wurde bei 40 °C für 18 h gerührt. Danach wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCI-Lösung [1 M] und NaCI-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_f = 0.4$) wurden 140 mg von **19** (0.164 mmol, 20 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₆H₂₃I₃O

Molekulargewicht: 852.29 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.59 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 6H), 7.45 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.41 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 4H), 7.12 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 6.90 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 6H), 4.51 (s, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 145.8, 145.3, 137.2, 132.8, 131.8, 131.7, 131.3, 130.8, 123.4, 122.6, 121.4, 92.6, 64.4, 51.8.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 851.8 [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 851.89 m/z.

20 (AK-25)



19 (80.8 mg, 94.8 µmol), **15** (630 mg, 0.379 mmol), Pd(PPh₃)₄ (32.4 mg, 28.1 µmol) und Cul (7.22 mg, 37.9 µmol) wurden unter Schlenkbedinungen in THF (30 mL) suspendiert. Piperidin (15 mL) wurde hinzugefügt und die Suspension wurde bei 50 °C für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:3, $R_{\rm f}$ = 0.3) wurden 346 mg von **20** (63.1 µmol, 67 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C384H437N9O7Si6

Molekulargewicht: 5459.29 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H), 7.93 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 6H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 6H), 7.72 – 7.68 (m, 12H), 7.67 – 7.64 (m, 6H), 7.55 – 7.49 (m, 22H), 7.43 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.38 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.36 – 7.35 (m, 6H), 7.34 – 7.33 (m, 6H), 7.31 – 7.28 (m, 8H), 7.05 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.02 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.48 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H), 4.02 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 12H), 2.41 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12H), 2.36 (s, 18H), 1.89 – 1.78 (m, 24H), 1.52 – 1.45 (m, 12H), 1.35 – 1.24 (m, 144H), 1.15 – 1.02 (m, 84H), 0.89 – 0.79 (m, 30H).

¹³**C-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 160.6, 14675, 141.9, 139.4, 134.1, 132.8, 132.8, 132.6, 132.1, 131.7, 131.6, 129.2, 128.2, 127.7, 124.9, 124.6, 124.0, 123.7, 123.7, 121.3, 121.2,

120.3, 115.0, 113.8, 113.5, 104.1, 96.1, 91.2, 90.7, 89.9, 89.3, 69.3, 32.5, 30.3, 30.3, 30.2, 23.0, 29.9, 29.8, 27.5, 26.7, 23.3, 21.9, 21.4, 21.2, 18.6, 18.3, 14.5, 12.4, 10.1.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 5459.3 [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 5454.27 m/z.

GPC (PS-calibration) $M_p = 8.7 \times 10^3$ (8712) g/mol.

<u>21 (AK-26)</u>



20 (340 mg, 61.9 μ mol) wurde in DCM (50 mL) gelöst. Danach wurde TBAF-Lösung [1 μ in THF] (3.5 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde bei RT für 2 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 μ] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:2, $R_{\rm f}$ = 0.7) wurden 346 mg von **21** (56.6 μ mol, 91 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₂₄H₃₂₃N₃O₇

Molekulargewicht: 4371.16 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.92 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 6H), 7.75 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 6H), 7.72 – 7.67 (m, 12H), 7.66 – 7.64 (m, 6H), 7.53 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 12H), 7.50 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 10H), 7.43 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.38 – 7.32 (m, 12H), 7.32 – 7.27 (m, 10H), 7.06 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.04 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.04 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12H), 3.37 (s, 6H), 2.36 (s, 18H), 1.87 – 1.78 (m, 12H), 1.52 – 1.44 (m, 12H), 1.40 – 1.19 (m, 144H), 0.89 – 0.84 (m, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 160.6, 141.9, 139.4, 134.4, 132.9, 132.8, 132.1, 127.7, 125.2, 124.1, 124.1, 123.7, 123.6, 115.3, 112.6, 90.7, 89.7, 83.0, 69.5, 32.5, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30.1, 29.9, 29.9, 29.6, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4371.1 [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 4367.50 m/z.

GPC (PS-calibration) $M_p = 7.6 \times 10^3$ (7622) g/mol.

22 (AK-27)^[79]



21 (50.0 mg, 11.4 µmol) wurde unter Schlenkbedingungen in THF (50 mL) gelöst. Separat wurden $PdCl_2(PPh_3)_2$ (8.00 mg, 11.4 µmol), CuI (4.34 mg, 22.8 µmol) und I_2 (17.36 mg, 68.4 µmol) in $HN(iPr)_2$ (50 mL) und THF (50 mL) suspendiert. Die Edukt-Lösung wurde im Anschluss bei 50 °C über 60 h zur Katalysator-Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (DCM, $R_f = 0.6$) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 21.7 mg von **22** (5 µmol, 44 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₂₄H₃₁₇N₃O₇

Molekulargewicht: 4365.11 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.10 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.91 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 6H), 7.74 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.70 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.67 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 8H), 7.62 (s, 6H),

7.56 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, 8H), 7.48 – 7.46 (m, 10H), 7.45 – 7.44 (m, 2H), 7.43 – 7.40 (m, 8H), 7.39 – 7.36 (m, 6H), 7.34 – 7.30 (m, 14H), 7.15 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 9.0 Hz, 2H), 7.04 (dd, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, ${}^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, 6H), 7.02 (d, ${}^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, 6H), 4.06 (t, ${}^{3}J_{HH}$ = 6.7 Hz, 12H), 2.37 (s, 18H), 1.87 (p, ${}^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12H), 1.53 (s, 24H), 1.43 – 1.38 (m, 12H), 1.37 – 1.32 (m, 12H), 1.32 – 1.28 (m, 12H), 1.26 – 1.19 (m, 96H), 0.86 – 0.82 (m, 18H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 161.3, 146.4, 141.7, 139.3, 134.7, 132.9, 132.3, 132.1, 131.7, 131.6, 129.2, 128.0, 127.6, 125.6, 124.6, 124.3, 124.1, 123.7, 123.6, 121.3, 115.3, 112.3, 91.3, 89.8, 89.3, 79.8, 69.7, 68.3, 32.5, 30.3, 30.3, 30.2, 23.0, 29.5, 26.5, 26.2, 23.3, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4365.0 [M]⁺, 4614.9 [M+Ma]⁺, 4864.8 [M+2 Ma]⁺, 5114.5 [M+3 Ma]⁺. Berechnete exakte Masse: 4361.45 m/z.

GPC (PS-calibration) $M_p = 5.4 \times 10^3$ (5406) g/mol.

23 (AK-28)^[93]



PCBM (50.0 mg, 11 μ mol) wurde in Toluol (10 mL) suspendiert. Danach wurden Eisessig (50 mL) und HCl-Lösung [konz.] (20 mL) hinzuggeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 116 °C für 20 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser, Aceton und DCM gewaschen und im Anschluss unter Vakuum getrocknet. Es wurden 28.6 mg von **23** (32 μ mol, 60 %) als lila Feststoff erhalten.

Aus dem Massenspektrum geht hervor, dass noch geringe Mengen des Edukts enthalten sind. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Rohprodukts wurde auf eine Aufreinigung verzichtet.

Summenformel: C₇₁H₁₂O₂
Molekulargewicht: 896.88 g/mol
MS (MALDI-pos, Matrix: DCTB, m/z): 896.0 [M]⁺, 910.1 [Edukt]⁺; berechnete exakte Masse: 896.08.

MZ-4-F1 (AK-29)[93]



22 (14.4 mg, 3.3 µmol), **23** (14.8 mg, 16.5 µmol) und DMAP (2.02 mg, 16.5 µmol) wurden in trockenem DCM (10 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und DCC (3.40 mg, 16.5 µmol) zugegeben. Die Suspension wurde bei RT für 12 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:DCM = 4:1, $R_{\rm f}$ = 0.4) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 3 mg von **MZ-4-F1** (0.6 µmol, 17 %) als brauner Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₉₅H₃₂₇N₃O₈

Molekulargewicht: 5243.97 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H), 7.79 – 7.62 (m, 12H), 7.56 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H), 7.53 – 7.47 (m, 14H), 7.46 – 7.36 (m, 35H), 7.35 – 7.29 (m, 12H), 7.16 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.06 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.04 (s, 6H), 4.90 (s, 2H), 4.07 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 2.98 – 2.91 (m, 2H), 2.62 – 2.55 (m, 2H), 2.42 – 2.35 (m, 18H), 2.20 – 2.14 (m, 2H), 1.91 – 1.84 (m, 12H), 1.54 – 1.49 (m, 12H), 1.43– 1.17 (m, 144H), 0.91 – 0.86 (m, 18H).

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 172.7, 161.2, 149.5, 148.3, 147.9, 146.3, 146.2, 145.6, 145.5, 145.3, 145.2, 145.1, 144.9, 144.8, 144.5, 144.2, 143.5, 143.4, 143.3, 142.7, 142.5, 127

141.7, 141.5, 141.4, 141.2, 140.3, 140.1, 139.3, 139.2, 138.6, 137.9, 137.3, 136.8, 134.7, 132.9, 132.7, 132.3, 132.1, 131.7, 131.8, 131.6, 131.5, 129.1, 128.9, 128.7, 127.9, 127.6, 127.5, 125.5, 124.6, 124.3, 124.1, 123.7, 123.5, 123.3, 122.4, 122.0, 121.2, 121.0, 115.3, 115.2, 113.6, 112.3, 91.4, 90.7, 90.2, 89.9, 89.3, 80.5, 79.9, 78.2, 77.9, 77.6, 69.6, 65.5, 34.3, 34.0, 32.5, 30.3, 30.2, 30.0, 29.8, 29.6, 26.5, 23.3, 23.0, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): m/z: berechnet für C₃₉₅H₃₂₇N₃O₈: 5239.53; beobachtet: 5243.5.

8.3.3 Synthese TS-F2

24 (AK-30)^[124]



Unter Schlenkbedingungen wurde (1,2-Methanofulleren C₆₀)-61-Carbonsäure (25 mg, 32 μ mol) in einem DCM/1,4-Dioxan-Gemisch [1:1] (20 mL) gelöst. Danach wurde SOCl₂ (2.5 mL, 67 mmol) langsam hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h refluxiert. Der schwarze Feststoff wurde anschließend abfiltriert und mit DCM/1,4-Dioxan [1:1] gewaschen. Es wurden 18.4 mg Rohprodukt (23.04 μ mol, 72 %) erhalten.

Unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit können Carbonsäurechloride leicht hydrolisiert werden. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung bzw. Analytik in der folgenden Synthese eingesetzt.

Summenformel: C₆₂HClO

Molekulargewicht: 797.14 g/mol

TS-F2 (AK-31)[95]



GP-319 (35.25 mg, 8.4 µmol) wurde in 1,2-Dichlorbenzol (10 mL) gelöst und im Anschluss zu der Lösung aus **24** (20 mg, 0.025 mmol) und DMAP (1.03 mg, 8.4 µmol) in PhBr (40 mL) gegeben (wie in [95] beschrieben). Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für 11 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:DCM:CS₂ = 1:1:1, R_f = 0.6) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC mit einem Trennungszyklus von jeweils 12 h wurden 17.1 mg von **TS-F2** (3.44 µmol, 41 %) als brauner Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₄₈H₄₅₄O₂₀

Molekulargewicht: 4957.44 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 7.52 (d, ⁵J_{HH} = 1.6 Hz, 6H), 7.47 – 7.42 (m, 9H), 7.41 – 7.32 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 8H), 6.11 (d, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 12H), 6.06 (t, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 6H), 5.27 (s, 1H), 4.99 (s, 14H), 3.89 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 24H), 1.80 – 1.69 (m, 24H), 1.49 – 1.38 (m, 24H), 1.34 – 1.21 (m, 120H), 0.89 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 36H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 172.4, 161.2, 160.6, 148.8, 147.8, 146.6, 145.9, 145.3, 145.2, 145.1, 144.9, 144.7, 144.5, 144.1, 143.8, 143.2, 143.0, 142.3, 142.2, 142.1, 141.1, 140.8, 138.2, 137.9, 137.8, 137.6, 136.8, 132.2, 131.5, 131.3, 130.9, 130.2, 128.5, 128.3, 126.6, 123.9, 121.3, 120.4, 94.5, 94.2, 89.6, 86.4, 83.6, 79.9, 65.0, 53.0, 51.9, 34.0, 33.6, 31.9, 29.9, 29.7, 29.6, 29.4, 26.2, 22.8, 22.5, 14.2.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB), m/z berechnet für C₃₅₇H₄₆₄O₂₀: 4953.45; gefunden 4957.6.

8.3.4 Synthese MZ-4-F2

MZ-4-F2 (AK-32)[95]



22 (10.6 mg, 2.4 µmol) wurde in PhBr (25 mL) vorgelegt. Danach wurden **24** (13.55 mg, 17 µmol) und DMAP (2.08 mg, 17 µmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für 16 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:DCM:CS₂ = 1:1:1, R_f = 0.5) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 8.5 mg von **MZ-4-F2** (1.7 µmol, 68 %) als brauner Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₈₆H₃₁₇N₃O₈

Molekulargewicht: 5125.80 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 8.12 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 6H), 7.92 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H), 7.80 – 7.61 (m, 12H), 7.56 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H), 7.48 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 14H), 7.42 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H), 7.39 – 7.26 (m, 38H), 7.16 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.08 – 6.95 (m, 12H), 5.00 (s, 1H), 4.07 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 14H), 2.44 – 2.26 (m, 18H), 1.92 – 1.77 (m, 12H), 1.52 (s, 12H), 1.33 – 1.13 (m, 144H), 0.87 – 0.79 (m, 18H). ¹³**C NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 172.7, 161.2, 149.5, 148.3, 147.9, 146.3, 146.2, 145.6, 145.3, 145.2, 145.1, 144.9, 144.5, 144.2, 143.5, 143.4, 143.3, 142.7, 142.5, 141.7, 141.5, 141.2, 140.3, 140.1, 139.2, 138.6, 137.9, 137.3, 136.8, 134.7, 132.9, 132.7, 132.1, 131.7, 131.8, 131.6, 131.5, 129.1, 128.9, 128.7, 127.9, 127.5, 125.5, 124.6, 124.3, 124.1, 123.7, 123.5, 123.3, 122.4, 122.0, 121.2, 121.0, 115.3, 115.2, 113.6, 112.3, 91.4, 90.7, 90.2, 89.9, 89.3, 80.5, 79.9, 78.2, 77.9, 77.6, 69.6, 65.5, 34.3, 34.0, 32.5, 30.3, 30.0, 29.6, 26.5, 23.0, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-TOF pos, DCTB): m/z: berechnet für C₃₈₆H₃₁₇N₃O₈: 5121.45; beobachtet: 5125.5.

8.3.5 Synthese MZ-5-P

<u>25 (AK-64)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurden 1,4-Diiodbenzol (1.50 g, 4.55 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (160 mg, 0.228 mmol), Cul (86.7 mg, 0.455 mmol) und PPh₃ (59.8 mg, 0.228 mmol) in THF (20 mL) und Piperidin (5 mL) suspendiert. 2-Methylbut-3-yn-2-ol (383 mg, 4.55 mmol) wurde hinzugegeben und die Suspension wurde bei 40 °C für 3 h gerührt. Danach wurde T/PS-Acetylen (996 g, 5.46 mmol) hinzugegeben und die Suspension wurde bei 40 °C für 3 h gerührt. Danach wurde T/PS-Acetylen (996 g, 5.46 mmol) hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, R_f = 0.5) wurden 821 mg von **25** (2.41 mmol, 49 %) als gelb-braunes Öl erhalten.

Summenformel: C₂₂H₃₂OSi

Molekulargewicht: 340.58 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.40z (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.34 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.12 (s, 21H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 132.0, 131.6, 123.5, 122.7, 106.7, 95.6, 92.8, 82.0, 65.8, 31.6, 18.8, 11.4.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 340.2 (20) [M]^{+•}, 297.1 (100) [M-C₃H₇]⁺. Berechnete exakte Masse: 340.22 m/z.

26 (AK-65)



25 (822 mg, 2.41 mmol) wurde in DCM (30 mL) gelöst. TBAF-Lösung [1 \bowtie in THF] (6.03 mL, 6.03 mmol) wurde hinzugegeben und die Lösuung wurde bei RT für 20 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_{\rm f}$ = 0.3) wurden 423 mg von **26** (2.30 mmol, 95 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₃H₁₂O

Molekulargewicht: 184.24 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.42 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.35 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 3.15 (s, 1H), 1.61 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 132.1, 131.7, 123.4, 122.1, 95.9, 83.3, 81.8, 79.0, 65.8, 31.6.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 184.1 (40) [M]^{+•}, 169.0 (100) [M-CH₃]⁺. Berechnete exakte Masse: 184.09 m/z.

27 (AK-66)



18 (1.24 mg, 1.51 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (175 mg, 0.151 mmol), CuI (57.52 mg, 0.302 mmol) und PPh₃ (158 mg, 0.604 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (40 mL) und Piperidin (25 mL) suspendiert. **26** (416 mg, 2.26 mmol) wurde hinzugegeben und die Suspension wurde

bei 40 °C für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCI-Lösung [1 M] und NaCI-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_{\rm f}$ = 0.4) wurden 355 mg von **27** (0.404 mmol, 24 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₈H₂₇I₃O

Molekulargewicht: 880.35 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.59 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 6H), 7.47–7.35 (m, 6H), 7.13 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 6.90 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 6H), 1.62 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 145.3, 137.2, 132.8, 131.7, 131.6, 131.3, 130.8, 123.1, 122.9, 121.5, 92.6, 65.8, 64.4, 31.6.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 879.92 [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 879.92 m/z.

28 (AK-68)



15 (851 mg, 0.511 mmol), **27** (113 mg, 0.128 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (44 mg, 38.4 µmol) und Cul (9.75 mg, 51.2 µmol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (40 mL) und Piperidin (25 mL) suspendiert. Die Suspension wurde bei 50 °C für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem

Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:3, $R_{\rm f}$ = 0.2) wurden 626 mg von **28** (0.114 mmol, 89 %) als gelbes Harz erhalten.

Summenformel: C₃₈₆H₄₄₁N₉O₇Si₆

Molekulargewicht: 5487.34 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H), 7.93 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 6H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 6H), 7.72 – 7.68 (m, 12H), 7.67 – 7.64 (m, 6H), 7.55 – 7.49 (m, 22H), 7.43 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.38 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.36 – 7.35 (m, 6H), 7.34 – 7.33 (m, 6H), 7.31 – 7.28 (m, 8H), 7.05 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.02 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.02 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 12H), 2.41 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12H), 2.36 (s, 18H), 1.89 – 1.84 (m, 12H), 1.83 – 1.78 (m, 12H), 1.59 (s, 6H), 1.52 – 1.45 (m, 12H), 1.35 – 1.24 (m, 144H), 1.15 – 1.02 (m, 84H), 0.89 – 0.79 (m, 30H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 160.6, 146.7, 141.9, 139.4, 134.1, 132.8, 132.8, 132.6, 132.1, 131.7, 131.6, 129.2, 128.2, 127.7, 124.9, 124.6, 124.0, 123.7, 123.7, 121.3, 121.2, 120.3, 115.0, 113.8, 113.5, 104.1, 96.1, 91.2, 90.7, 89.9, 89.3, 69.3, 31.9, 31.2, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 21.4, 20.8, 20.6, 18.0, 17.8, 13.9, 11.8, 9.6.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 5486.4 [M]⁺, 5736.5 [M+Ma]⁺, 5986.7 [M+2 Ma]⁺. Berechnete exakte Masse: 5486.32 m/z.

29 (AK-69)



28 (851 mg, 0.155 mmol) wurde in DCM (70 mL) vorgelegt und TBAF-Lösung [1 M in THF] (7.0 mL, 7 mmol) anschließend tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde bei RT für 3 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und
die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:2, R_f = 0.7) wurden 390 mg von **29** (89 µmol, 57 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₂₆H₃₂₇N₃O₇

Molekulargewicht: 4399.22 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.15 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.92 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 6H), 7.75 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 6H), 7.72 – 7.67 (m, 12H), 7.66 – 7.64 (m, 6H), 7.53 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 12H), 7.50 (dd, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 10H), 7.43 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.40 (d, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.38 – 7.32 (m, 12H), 7.32 – 7.27 (m, 10H), 7.06 (dd, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.04 (d, ³*J*_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.04 (t, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 12H), 3.37 (s, 6H), 2.36 (s, 18H), 1.87 – 1.78 (m, 12H), 1.59 (s, 6H), 1.52 – 1.44 (m, 12H), 1.40 – 1.19 (m, 144H), 0.89 – 0.84 (m, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 160.6, 141.9, 139.4, 134.5, 132.9, 132.8, 132.6, 132.1, 131.7, 131.6, 129.2, 128.2, 127.7, 125.2, 124.1, 123.8, 123.7, 115.3, 112.6, 90.7, 89.7, 83.0, 80.3, 69.5, 32.5, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.1, 29.9, 29.9, 29.6, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4395.5 [M]⁺, 4645.7 [M+Ma]⁺. Berechnete exakte Masse: 4395.53 m/z.

30 (AK-70)[79]



29 (50.0 mg, 11.4 μ mol) wurde unter Schlenkbedingungen in THF (30 mL) gelöst und anschließend innerhalb von 60 h langsam zu einer Katalysatorlösung bestehend aus

PdCl₂(PPh₃)₂ (8.00 mg, 11.4 µmol), CuI (4.34 mg, 22.8 µmol) und I₂ (17.36 mg, 68.4 µmol) in THF (50 mL) und HN(*i*Pr)₂ (50 mL) bei 50 °C zugetropft. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (DCM, R_f = 0.6) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 16.2 mg von **30** (3.7 µmol, 32 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₂₆H₃₂₁N₃O₇

Molekulargewicht: 4393.17 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.03 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 6H), 7.71 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.60 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 8H), 7.57 – 7.55 (m, 14H), 7.48 – 7.43 (m, 10H), 7.43 – 7.41 (m, 2H), 7.40 – 7.37 (m, 8H), 7.35 – 7.30 (m, 14H), 7.29 – 7.26 (m, 6H), 7.14 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H), 7.01 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 6.99 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.05 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 2.35 (s, 18H), 1.87 (p, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H), 1.57 (s, 6H), 1.55 – 1.49 (m, 24H), 1.44 – 1.37 (m, 12H), 1.36 – 1.32 (m, 12H), 1.31 – 1.28 (m, 12H), 1.26 – 1.18 (m, 94H), 0.86 – 0.82 (m, 18H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 161.3, 146.3, 141.6, 139.3, 134.7, 132.9, 132.8, 132.4, 132.3, 132.1, 132.0, 131.7, 131.6, 131.6, 129.1, 127.9, 127.6, 125.5, 124.6, 124.3, 124.1, 123.7, 123.6, 123.6, 123.3, 121.3, 121.0, 115.2, 113.6, 112.3, 91.4, 90.6, 89.9, 89.3, 79.8, 69.7, 69.6, 32.5, 31.8, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 23.0, 29.6, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5, 1.3.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4392.5 [M]⁺, 4642.6 [M+Ma]⁺. Berechnete exakte Masse: 4389.49 m/z.

31 (UM2-2)^[125]



7-Tridecanon (2.50 g, 12.6 mmol) und trockenes Ammoniumacetat (10.0 g, 129 mmol) wurden in MeOH (38 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde erhitzt, bis sich alle Komponenten gelöst hatten. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt. Es wurde NaBH₃CN (0.56 g, 8.91 mmol) zugegeben und das Gemisch anschließend bei RT weitere 90 h gerührt. Nach

Runterkühlen des Reaktionsgemisches auf 0 °C wurde HCI-Lösung [37 %] tropfenweise zugegeben, bis ein farbloser Niederschlag beobachtet wurde (pH ~ 7). Der Niederschlag wurde abfiltriert und anschließend in Wasser (200 mL) dispergiert. KOH-Lösung [1 M] wurde zugegeben, bis pH-Wert ~ 10 erreicht wurde. Die wässrige Lösung wurde zweimal mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das reine Produkt **31** (2.47 g, 12.4 mmol, 98 %) als gelbliches Öl erhalten.

Summenformel: C13H29N

Molekulargewicht: 199.38 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 0.80 (t, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 1.12 − 1.31 (m, 16H), 1.81 − 1.86 (m, 2H), 2.20 − 2.27 (m, 2H).

¹³**C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 14.0, 22.6, 26.2, 29.5, 31.9, 38.2,51.2.

32 (UM2-4)^[126]



Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (1.28 g, 3.27 mmol), **31** (1.60 g, 8.02 mmol) und Imidazol (5.22 g) wurden bei 180 °C für 5 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde EtOH (85 mL) zugegeben. Der Rückstand wurde abfiltriert und anschließend bei RT für 14 h in HCl-Lösung [2 M] (100 mL) gerührt. Nach Filtration wurde der Feststoff mit Wasser gewaschen, bis pH 7 erreicht wurde. Der Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet. Es wurde **32** (2.21 g, 2.93 mmol, 89 %) als roter Feststoff erhalten.

Summenformel: C₅₀H₆₂N₂O₄

Molekulargewicht: 755.06 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 0.83 (t, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 12H), 1.17–1.38 (m, 32H), 1.82– 1.90 (m, 4H), 2.19–2.27 (m, 4H), 5.14–5.21 (m, 2H), 8.62–8.74 (m, 8H).

33 (UM2-7)^[126]



32 (755 mg, 1.00 mmol) wurde in ^tBuOH (12 mL) suspendiert und bei 100 °C gerührt. KOH (188 mg, 3.35 mmol) wurde in ^tBuOH (6 mL) in der Wärme gelöst und dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Nach 45 min wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt. Eisessig (17 mL) und HCI-Lösung [2 M] (8 mL) wurden zugegeben und das Gemisch wurde bei RT weitere 14 h gerührt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen bis pH = 7 erreicht war und unter Vakuum getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (DCM \rightarrow DCM:AcOH = 95:5, $R_{\rm f}$ = 0,6 (DCM:AcOH = 95:5)) ergab reines Produkt **33** (274 mg, 0.48 mmol, 48 %) als roten Feststoff.

Summenformel: C₃₇H₃₅NO₅

Molekulargewicht: 573.69 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 0.80 (t, ${}^{3}J_{HH}$ = 6.7 Hz, 6H), 1.17–1.38 (m, 16H), 1.82–1.90 (m, 2H), 2.19–2.27 (m, 2H), 5.14–5.21 (m, 1H), 8.62–8.74 (m, 8H).

¹³**C-NMR** (176 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.9, 76.8, 77.2, 119.0, 123.2, 123.9, 126.6, 126.6, 129.5, 131.9, 133.6, 136.4, 160.0.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 573 (37) [M]⁺, 391 (100), 374 (8), 347 (10), 319 (7).

34 (UM2-9)^[126]



Kupferpulver (2.46 g, 38.71 mmol) wurde bei 80 °C für 24 h in 3-Picolin (16 mL) unter Feuchtigkeitsausschluss (Trockenrohr, CaCl₂) aktiviert. **33** (2.16 g, 3,77 mmol) wurde dem Reaktionsgemisch zugefügt und bei 175 °C weitere 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden CHCl₃ und HCl-Lösung [3.2 M] zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Aufarbeitung (DCM:PE = 2:1, R_f = 0,6) wurde Produkt **34** (818 mg, 1.62 mmol, 43 %) als roter Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₅H₃₇NO₂

Molekulargewicht: 503.69 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 0.83 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H), 1.19-1.39 (m, 16H), 1.84-1.91 (m, 2H), 2.22-2.30 (m, 2H), 5.16-5.24 (m, 1H), 7.58 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.85 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H), 8.33 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 8.35 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 8.50 (br, 2H).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.3, 119.8, 123.2, 126.7, 127.6, 128.9, 129.6 130.5, 130.8, 131.6, 134.0, 136.5, 164.1, 165.0.

35 (UM2-11)^[126]



34 (630 mg, 1.25 mmol), Iod (150 mg, 1.18 mmol) und H₅IO₆ (143 mg, 0.627 mmol) wurden in Eisessig (1 mL), Schwefelsäure [30 %] (0.2 mL) und CHCl₃ (0.7 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde bei 85 °C für 24 h gerührt. Anschließend wurden Iod (164 mg, 1.29 mmol), H₅IO₆ (143 mg, 0.627 mmol), Eisessig (1 mL), Schwefelsäure [30 %] (0.2 mL) und CHCl₃ (0.7 mL) erneut zugegeben. Das Gemisch wurde bei 85 °C für weitere 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde CHCl₃ (100 mL) zugegeben und die Reaktion durch Zugabe von wässriger NaHSO₃-Lösung [30 %] (100 mL) gequencht. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Aufarbeitung (DCM:PE = 2:1, *R*_f = 0.4) wurde **35** (0.233 g, 0.37 mmol, 30 %) als roter Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₅H₃₆INO₂

Molekulargewicht: 629.58 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 0.82 (t, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, 6H), 1.20 – 1.35, (m, 16H), 1.82 – 1.87 (m, 2H), 2.24 – 2.28 (m, 2H), 5.18 – 5.21 (m, 1H), 7.63 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, 1H), 7.90 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, 1H), 8.39 – 8.47 (m, 5H), 8.58 (s, 2H).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 27.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.7, 30.2, 31.4, 31.8, 31.9, 32.4, 54.4, 120.2, 120.5, 120.8, 123.6, 124.0, 124.3, 126.3, 126.7, 128.0, 128.4, 129.3, 129.8, 130.0, 130.8, 134.3, 135.1, 138.7.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 629 [M⁺] (24), 503 [M⁺- C₁₃H₂₆] (100).

36 (AK-71)^[127]



30 (16.0 mg, 3.6 µmol) wurde unter einer Argon-Schutzatmosphäre in trockenem Toluol (10 mL) gelöst und auf 75 °C erhitzt. Bu₄NOH-Lösung [1 M in MeOH] (0.1 µl, 94 µg, 0.4 µmol) wurde zugegeben und die Lösung anschließend bei 75 °C für 2 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 2:1, $R_{\rm f}$ = 0.3) wurden 10 mg von **36** (2.3 µmol, 62 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₂₃H₃₁₅N₃O₆

Molekulargewicht: 4335.09 g/mol

¹**H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.03 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 6H), 7.71 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.60 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 8H), 7.57 – 7.55 (m, 14H), 7.48 – 7.43 (m, 10H), 7.43 – 7.41 (m, 2H), 7.40 – 7.37 (m, 8H), 7.35 – 7.30 (m, 14H), 7.29 – 7.26 (m, 6H), 7.14 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H), 7.01 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 6.99 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.05 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 3.63 (s, 1H), 2.35 (s, 18H), 1.87 (p, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H), 1.55 – 1.49 (m, 24H), 1.44 – 1.37 (m, 12H), 1.36 – 1.32 (m, 12H), 1.31 – 1.28 (m, 12H), 1.26 – 1.18 (m, 94H), 0.86 – 0.82 (m, 18H). **MS** (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4334.42 [M]⁺, 4584.57 [M+Ma]⁺, 4834.71 [M+2Ma]⁺. Berechnete exakte Masse: 4331.44 m/z.

<u>MZ-5-P (AK-72)</u>



35 (10 mg, 2.3 µmol), **36** (1.45 mg, 2.3 µmol), Pd(PPh₃)₄ (0.13 mg, 0.1 µmol) und CuI (0.04 mg, 0.2 µmol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (8 mL) suspendiert. Piperidin (4 mL) wurde zugegeben und die Suspension wurde bei RT für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCI-Lösung [1 M] und NaCI-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, $R_{\rm f}$ = 0.5) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 3.4 mg von **MZ-5-P** (0.7 µmol, 30 %) als roter Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₅₈H₃₅₀N₄O₈

Molekulargewicht: 4836.76 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.57 – 8.52 (m, 3H), 8.51 – 8.44 (m, 2H), 8.16 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 6H), 7.77 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.73 – 7.70 (m, 14H), 7.69 – 7.66 (m, 6H), 7.60 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.59 – 7.55 (m, 6H), 7.53 – 7.48 (m, 12H), 7.46 – 7.42 (m, 6H), 7.42 – 7.38 (m, 6H), 7.36 – 7.32 (m, 12H), 7.19 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.07 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1.4 Hz, 6H), 7.04 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.08 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12H), 2.38 (s, 18H), 2.33 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 2.29 – 2.25 (m, 4H), 2.25 – 2.21 (m, 6H), 2.17 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H),

2.04 – 1.99 (m, 4H), 1.87 (p, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H), 1.63 – 1.56 (m, 42H), 1.45 – 1.37 (m, 12H), 1.36 – 1.17 (m, 110H), 0.90 – 0.87 (m, 6H), 0.87 – 0.79 (m, 18H).

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4836.8 [M]⁺, 5087.0 [M+Ma]⁺, 5337.1 [M+2Ma]⁺. Berechnete exakte Masse: 4832.71 m/z.

8.3.6 Synthese **RS-1**

37 (AK-96)



Unter Schlenkbedingungen wurden 1,4-Diiodbenzol (500 mg, 1.52 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (21.06 mg, 0.03 mmol), Cul (11.43 mg, 0.06 mmol) und PPh_3 (7.87 mg, 0.03 mmol) in THF (10 mL) und Piperidin (20 mL) suspendiert. Im Anschluss wurde CPDiPS-Acetylen (315.23 mg, 1.52 mmol) zugetropft und die Suspension bei RT für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, $R_f = 0.4$) wurden 202.5 mg von **37** (0.495 mmol, 33 %) als braunes Öl erhalten.

Summenformel: C18H24INSi

Molekulargewicht: 409.39 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.68 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁵J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 7.21 (dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁵J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 2.41 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 1.88 – 1.80 (m, 2H), 1.14 – 1.06 (m, 14H), 0.87 – 0.78 (m, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 138.1, 134.0, 123.1, 120.3, 107.1, 95.0, 91.9, 21.9, 21.2, 18.5, 18.3, 12.3, 10.1.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 409.0 (5) [M]^{+•}, 365.9 (100) [M-C₃H₇]⁺. Berechnete exakte Masse: 409.07 m/z.

<u>38 (AK-97)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurden **37** (194.5 mg, 0.48 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (6.74 mg, 9.6 µmol), Cul (3.66 mg, 19.2 µmol) und PPh₃ (2.52 mg, 9.6 µmol) in THF (5 mL) und Piperidin (15 mL) suspendiert. Anschließend wurde 4-Ethinyltoluol (56.34 mg, 0.485 mmol) zugegeben und die Suspension bei RT für 16 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCI-Lösung [1 M] und NaCI-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, R_f = 0.3) wurden 174.5 mg von **38** (0.439 mmol, 92 %) als braunes Öl erhalten.

Summenformel: C₂₇H₃₁NSi

Molekulargewicht: 397.64 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.50 – 7.44 (m, 4H), 7.44 – 7.40 (m, 2H), 7.21 – 7.16 (m, 2H), 2.43 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 2.37 (s, 3H), 1.90 – 1.81 (m, 2H), 1.17 – 1.07 (m, 14H), 0.88 – 0.81 (m, 2H).

¹³**C-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 139.6, 132.5, 132.0, 131.9, 129.8, 124.3, 123.2, 120.3, 107.8, 92.2, 92.1, 88.7, 21.9, 21.8, 21.2, 18.5, 18.3, 12.3, 10.2.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 397.1 (20) [M]^{+•}, 354.1 (100) [M-C₃H₇]⁺. Berechnete exakte Masse: 397.22 m/z.

39 (AK-98)



Unter Schlenkbedingungen wurde **38** (174.5 mg, 0.439 mmol) in DCM (20 mL) gelöst. Danach wurde TBAF-Lösung [1 M in THF] (1.0 mL) hinzugetropft. Die Reaktion wurde bei RT für 2 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter

vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 2:1, R_f = 0.6) wurden 95 mg von **39** (0.439 mmol, 96 %) als brauner Feststoff erhalten.

Summenformel: C17H12

Molekulargewicht: 216.28 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.50 – 7.44 (m, 4H), 7.44 – 7.39 (m, 2H), 7.18 – 7.14 (m, 2H), 3.16 (s, 1H), 2.37 (s, 3H).

¹³**C-NMR** (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 139.6, 132.5, 132.0, 131.9, 129.8, 124.3, 123.2, 120.3, 107.8, 18.5, 18.3, 12.3, 10.2.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 216.0 (5) [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 216.09 m/z.

RS-1 (AK-99)



Unter Schlenkbedingungen wurden **39** (95 mg, 0.439 mmol), **35** (282.05 mg, 0.448 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (6.16 mg, 8.78 µmol), CuI (3.34 mg, 17.6 µmol) und PPh₃ (2.3 mg, 8.78 µmol) in THF (5 mL) und Piperidin (15 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde bei RT für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 2:1, $R_{\rm f}$ = 0.2) wurden 88.9 mg von **RS-1** (0.124 mmol, 28 %) als roter Feststoff erhalten.

Summenformel: C₅₂H₄₇NO₂

Molekulargewicht: 717.95 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 8.21 – 8.11 (m, 2H), 7.91 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 7.71 – 7.64 (m, 2H), 7.61 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.57 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 7.48 (t, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H), 7.26 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.24 – 7.12 (m, 4H), 5.22 – 5.13 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.32 – 2.22 (m, 2H), 1.97 – 1.87 (m, 2H), 1.47 – 1.24 (m, 16H), 0.88 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 139.6, 136.0, 135.5, 133.8, 132.4, 132.1, 132.1, 130.9, 129.8, 129.6, 129.2, 129.1, 128.7, 127.3, 127.2, 125.9, 124.5, 123.7, 123.2, 123.1, 122.5, 120.5, 120.4, 120.3, 97.5, 92.4, 89.5, 89.0, 33.0, 32.5, 29.9, 27.7, 23.3, 21.9, 14.5.

MS (EI, 70 eV, 280 °C), m/z (%): 717.4 (40) [M]^{+•}, 647.4 (80) [M-C₅H₁₁]⁺. Berechnete exakte Masse: 717.36 m/z.

8.3.7 Synthese MZ-6-P

<u>40 (AK-100)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurden 4,4'-Diiodbiphenyl (1.00 g, 2.46 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (34.53 mg, 49 µmol), Cul (18.74 mg, 98 µmol) und PPh₃ (12.90 mg, 49 µmol) in THF (20 mL) und Piperidin (40 mL) suspendiert. Anschließend wurde 2-Methyl-3-butin-2-ol (206.94 mg, 2.46 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für 10 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_f = 0.4$) wurden 404.1 mg von **40** (1.12 mmol, 46 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₇H₁₅IO

Molekulargewicht: 362.21 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.82 – 7.75 (m, 2H), 7.57 – 7.45 (m, 4H), 7.39 – 7.32 (m, 2H), 1.60 (s, 6H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 139.7, 139.7, 138.0, 132.1, 128.8, 126.7, 122.2, 95.0, 93.3, 81.4, 65.4, 31.3, 31.2.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 361.9 (60) [M]^{+•}, 346.9 (80) [M-CH₃]⁺. Berechnete exakte Masse: 362.02 m/z.

41 (AK-101^[128]/104/131/138)



Variante I: Unter Schlenkbedingungen wurden **40** (200 mg, 0.552 mmol), B₂pin₂ (561.21 mg, 2.21 mmol) und Cs₂CO₃ (359.71 mg, 1.10 mmol) in MeOH (15 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C für 12 h gerührt und im darauffolgenden Versuch in einem neuen Ansatz bei 100 °C für 2 d. Es wurden jeweils Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM:EE = 6:1, R_f = 0.7) konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden, der nicht dem gewünschten Produkt entsprach.

<u>Variante II:</u> Unter Schlenkbedingungen wurden **40** (500 mg, 1.38 mmol), B₂pin₂ (525.65 mg, 2.07 mmol), Pd(OAc)₂ (6.20 mg, 27.6 µmol), Cul (52.56 mg, 27.6 µmol), PPh₃ (7.23 mg, 27.6 µmol), und Cs₂CO₃ (674.44 mg, 2.07 mmol) in MeCN (20 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für 12 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM:EE = 50:1, $R_{\rm f}$ = 0.3) wurden 141.7 mg von **41** (0.391 mmol, 28 %*) als farbloser Feststoff erhalten.

*während der säulenchromatografischen Aufarbeitung kam es zu Produktverlust durch eine undichte Säule

<u>Variante III:</u> Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **42** (366 mg, 1.53 mmol), B₂pin₂ (1.01 g, 3.06 mmol), Pd(PPh₃)₄ (88.4 mg, 76.5 μmol) und Cs₂CO₃ (1.495 g, 4.59 mmol) in THF

(60 mL) und H₂O (15 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 d refluxiert. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCI-Lösung [1 M] und NaCI-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM:EE = 50:1, $R_{\rm f}$ = 0.3) wurden 148 mg von **41** (0.409 mmol, 27 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Variante IV: Unter Schlenkbedingungen wurden **45** (1.48 g, 4.70 mmol), B₂pin₂ (1.43 g, 5.63 mmol), PdCl₂(dppf) (171.95 mg, 0.235 mmol) und KOAc (1.38 g, 14.1 mmol) in DMF (40 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 85 °C für 6 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM:EE = 10:1, $R_{\rm f}$ = 0.3) wurden 523.1 mg von **41** (1.44 mmol, 31 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₃H₂₇BO₃

Molekulargewicht: 362.28 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.88 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2H), 7.62 – 7.53 (m, 4H), 7.48 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, 2H), 1.64 (s, 6H), 1.36 (s, 12H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 143.1, 140.9, 135.5, 132.2, 127.2, 126.4, 122.1, 94.7, 84.0, 82.2, 65.8, 31.7, 25.0.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 362.1 (50) [M]^{+•}, 344.1 (100) [M-H₂O]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 362.21 m/z.

42 (AK-117)



Unter Schlenkbedingungen wurden 1-Brom-4-iod-benzol (5.00 g, 17.67 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (247 mg, 0.353 mmol), Cul (134.61 mg, 0.707 mmol) und PPh₃ (92.58 mg, 0.353 mmol) in THF

(40 mL) und Piperidin (20 mL) suspendiert. Anschließend wurde 2-Methyl-3-butin-2-ol (1.635 g, 19.44 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für 11 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_{\rm f}$ = 0.4) wurden 3.63 g von **42** (15.20 mmol, 86 %) als braunes Harz erhalten.

Summenformel: C₁₁H₁₁BrO

Molekulargewicht: 239.11 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.41 (dq, ³J_{HH} = 8.6, 2.1 Hz, 2H), 7.27 – 7.23 (m, 2H), 1.59 (s, 6H).

¹³**C-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 133.2, 131.7, 122.6, 121.8, 95.0, 81.3, 65.8, 31.6.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 238.0 (20) [M]^{+•}, 223.0 (100) [M-CH₃]⁺. Berechnete exakte Masse: 238.00 m/z.

43 (AK-120/121/124)



Variante I: Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **42** (389 g, 1.627 mmol), 1,4-Benzoldiboronsäure (539.35 g, 3.254 mmol), PEPPSI-*i*Pr (11.08 mg, 16.3 μmol) und Cs₂CO₃ (1.60 g, 4.88 mmol) in THF (55 mL) und H₂O (8 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 d refluxiert. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Variante II: Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **42** (3.00 g, 12.55 mmol), 1,4-Benzol-diboronsäure (3.20 g, 18.82 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (145 mg, 0.126 mmol) und Cs_2CO_3 (1.20 g, 37.65 mmol) in 1,4-Dioxan (100 mL) und H_2O (25 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 22 h refluxiert. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

<u>Variante III:</u> Unter Schlenkbedingungen wurden **42** (389 g, 1.627 mmol), 1,4-Benzoldiboronsäure (539.35 g, 3.254 mmol), PEPPSI-*i*Pr (11.08 mg, 16.3 µmol) und Cs₂CO₃ (1.60 g, 4.88 mmol) in THF (55 mL) und H₂O (8 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h refluxiert. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnte kein Produkt isoliert werden. NMR-Untersuchungen zeigten die Bildung des gewünschten Produktes. Anschließende säulenchromatografische Aufarbeitungen an Silicagel (EE, MeCN, *i*PrOH, EtOH) ermöglichten keine Isolierung des Produktes vom Edukt 1,4-Benzol-diboronsäure.

44 (AK-106^[129]/112^[130]/114/133^[131]/136)



<u>Variante I:</u> Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **41** (166.8 mg, 0.46 mmol), **18** (568.57 mg, 0.69 mmol), Pd(OAc)₂ (1.03 g, 4.60 μ mol) und Na₂CO₃ (195.02 mg, 1.84 mmol) in *n*-PrOH/H₂O = 4:1 (10 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C für 2 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM) konnte kein Produkt isoliert werden.

Variante II: Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **41** (250 mg, 0.69 mmol), **18** (626.26 mg, 0.76 mmol), Pd₂(dba)₃ (32.05 mg, 35.1 μmol), PCy₃ (48.51 mg, 0.173 mmol) und

Cs₂CO₃ (359.71 mg, 1.10 mmol) in 1,4-Dioxan (10 mL) und H₂O (2.5 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 2 d gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM) konnte kein Produkt isoliert werden.

Variante III: Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **41** (116.4 mg, 0.32 mmol), **18** (263.69 mg, 0.32 mmol), Pd(PPh₃)₄ (14.8 mg, 12.8 μmol) und Cs₂CO₃ (156.4 mg, 0.48 mmol) in Toluol (5 mL), EtOH (5 mL) und H₂O (5 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 100 °C für 22 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM) konnte kein Produkt isoliert werden.

<u>Variante IV</u>: Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **41** (147 mg, 0.406 mmol), **18** (278.52 mg, 0.338 mmol), PEPPSI-*i*Pr (65.09 mg, 95.8 μmol) und Cs₂CO₃ (333.75 mg, 1.02 mmol) wurden in THF (28 mL) und H₂O (4 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 55 °C für 4 d gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCI-Lösung [1 M] und NaCI-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM) konnte kein Produkt isoliert werden.

<u>Variante V:</u> Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **41** (186 mg, 0.513 mmol), **18** (352.68 mg, 0.428 mmol), Pd(PPh₃)₄ (11.85 mg, 10.26 μmol), Aliquat 336 (0.3 mL) und Na₂CO₃-Lösung [2 M] (25 mL) wurden in Toluol (100 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 110 °C für 19 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄

getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_f = 0.3$) wurden 58.4 mg von **44** (62.63 μ mol, 15 %) als braunes Harz erhalten.

Summenformel: C₄₂H₃₁I₃O

Molekulargewicht: 932.42 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.66 (s, 4H), 7.62 – 7.56 (m, 6H), 7.56 – 7.42 (m, 4H), 7.21 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H), 6.97 (d, ³*J*_{HH} = 8.9 Hz, 8H), 1.64 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 145.7, 144.6, 140.4, 139.6, 139.4, 138.7, 137.1, 132.9, 132.27, 131.3, 127.5, 126.9, 126.6, 94.7, 92.5, 82.2, 65.8, 64.2, 31.7.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 932.0 [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 931.95 m/z.

<u>45 (AK-137)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurden 4-Brom-4'-iodbiphenyl (2.00 g, 5.57 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (78.19mg, 0.111 mmol) und CuI (42.28 mg, 0.222 mmol) in THF (20 mL) und Piperidin (40 mL) suspendiert. Anschließend wurde 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.56 g, 6.69 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT für 15 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:MeCN, $R_f = 0.4$) wurden 1.49 g von **45** (4.73 mmol, 85 %) als leicht bräunlicher Feststoff erhalten.

Summenformel: C₁₇H₁₅BrO

Molekulargewicht: 315.21 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.58 – 7.55 (m, 2H), 7.51 – 7.47 (m, 4H), 7.46 – 7.43 (m, 2H), 1.64 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 139.9, 139.4, 132.3, 132.1, 128.7, 126.9, 122.2, 122.1, 94.8, 82.00, 65.84, 31.65.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 313.9 (40) [M]^{+•}, 298.9 (100) [M-CH₃]⁺. Berechnete exakte Masse: 314.03 m/z.

<u>46 (AK-141)</u>



15 (331.88 mg, 0.200 mmol), **44** (53 mg, 57 μ mol), Pd(PPh₃)₄ (19.76 mg, 17.1 μ mol) und Cul (4.34 mg, 22.8 μ mol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (20 mL) und Piperidin (10 mL) suspendiert. Die Suspension wurde bei 50 °C für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:3, $R_{\rm f}$ = 0.2) wurden 262.7 mg von **46** (47 μ mol, 83 %) als gelbes Harz erhalten.

Summenformel: C₃₉₀H₄₄₅N₉O₇Si₆

Molekulargewicht: 5539.42 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.97 – 7.90 (m, 6H), 7.79 – 7.73 (m, 6H), 7.73 – 7.68 (m, 14H), 7.67 – 7.62 (m, 8H), 7.58 – 7.53 (m, 6H), 7.53 – 7.49 (m, 16H), 7.41 – 7.31 (m, 28H), 7.05 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.02 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.02 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 12H), 2.41 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12H), 2.36 (s, 18H), 1.91 – 1.77 (m, 24H), 1.61 (s, 6H), 1.56 – 1.45 (m, 12H), 1.36 – 1.18 (m, 144H), 1.18 – 1.02 (m, 84H), 0.93 – 0.78 (m, 30H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 146.7, 141.9, 141.7, 139.4, 134.1, 132.8, 132.8, 132.6, 132.4, 132.3, 132.1, 131.7, 131.6, 129.2, 128.2, 127.7, 124.9, 124.6, 124.1, 124.0, 123.7, 123.7, 121.3, 121.2, 120.3, 115.0, 113.8, 113.5, 104.1, 96.1, 91.2, 90.7, 89.9, 89.3, 69.3, 31.9, 31.2, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 21.4, 20.8, 20.6, 18.0, 17.8, 13.9, 11.8, 9.6.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 5538.39 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 5534.34 m/z.

47 (AK-143)



46 (257.2 mg, 46.4 µmol) wurde in DCM (25 mL) vorgelegt und anschließend TBAF-Lösung [1 \bowtie in THF] (2.5 mL, 2.5 mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde bei RT für 10 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 \bowtie] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 2:3, $R_{\rm f}$ = 0.5) wurden 132.3 mg von **47** (29.7 µmol, 64 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₃₀H₃₃₁N₃O₇

Molekulargewicht: 4451.29 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.97 – 7.90 (m, 6H), 7.79 – 7.73 (m, 6H), 7.73 – 7.68 (m, 14H), 7.67 – 7.62 (m, 8H), 7.58 – 7.53 (m, 6H), 7.53 – 7.49 (m, 16H), 7.41 – 7.31 (m, 28H), 7.05 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.02 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.04 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 12H), 3.37 (s, 6H), 2.36 (s, 18H), 1.86 – 1.78 (m, 12H), 1.61 (s, 6H), 1.56 – 1.45 (m, 12H), 1.36 – 1.18 (m, 144H), 0.91 – 0.82 (m, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 141.9, 141.7, 139.4, 134.5, 132.9, 132.8, 132.8, 132.6, 132.4, 132.3, 132.1, 131.7, 131.6, 129.2, 128.2, 127.7, 125.2, 124.1, 123.8, 123.7, 115.3, 112.6, 90.7, 89.7, 83.0, 80.3, 69.5, 32.5, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.1, 29.9, 29.9, 29.6, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4450.59 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 4447.56 m/z.

48 (AK-145)[79]



47 (50.0 mg, 11.2 μmol) wurde unter Schlenkbedingungen in THF (50 mL) gelöst und anschließend innerhalb von 60 h langsam zu einer Katalysatorlösung bestehend aus PdCl₂(PPh₃)₂ (8.0 mg, 11.2 μmol), Cul (4.3 mg, 22.5 μmol) und I₂ (17.1 mg, 67.2 μmol) in THF (50 mL) und HN(*i*Pr)₂ (50 mL) bei 50 °C zugetropft. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, *R*_f = 0.4) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 35 mg von **48** (7.9 μmol, 70 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₃₀H₃₂₅N₃O₇

Molekulargewicht: 4445.24 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.09 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.92 – 7.88 (m, 6H), 7.74 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.72 – 7.67 (m, 14H), 7.65 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.61 (d, ⁴J_{HH} = 4.1 Hz, 8H), 7.59 – 7.55 (m, 4H), 7.53 – 7.44 (m, 16H), 7.42 – 7.34 (m, 20H), 7.32 – 7.28 (m, 6H), 7.24 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H), 7.05 – 7.02 (m, 6H), 7.01 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.06 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 2.36 (s, 18H), 1.89 – 1.84 (m, 12H), 1.60 (s, 6H), 1.54 – 1.49 (m, 12H), 1.40 (dq, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 12H), 1.36 – 1.18 (m, 132H), 0.86 – 0.82 (m, 18H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 146.8, 141.7, 139.3, 134.7, 132.9, 132.8, 132.4, 132.3, 132.1, 132.0, 131.7, 131.6, 131.6, 129.1, 127.9, 127.6, 125.6, 124.6, 124.3, 124.1, 123.7, 123.6, 123.6, 123.3, 121.3, 121.0, 115.3, 113.6, 112.3, 91.4, 90.6, 89.9, 89.3, 79.8, 69.7, 68.2, 32.5, 31.8, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 23.0, 29.6, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4445.6 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 4441.52 m/z.

49 (UM2-34)^[132]



34 (76 mg, 0.151 mmol) wurde in CHCl₃ (7 mL) gelöst und auf 40 °C erhitzt. Es wurde Br₂ (15 μ L, 0.302 mmol) gelöst in CHCl₃ (1 mL) hinzugefügt und die Reaktion wurde bei 40 °C für 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und auf Na₂S₂O₃-Lösung (ges.) gegeben. Das Rohprodukt wurde in CHCl₃ aufgenommen, mit Na₂S₂O₃-Lösung (ges.) und Wasser gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 2:1, $R_{\rm f}$ = 0.5) wurden 73.3 mg von **49** (0.125 mmol, 83 %) als oranger Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₅H₃₆BrNO₂

Molekulargewicht: 582.58 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 0.84 (t, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, 6H), 1.23 – 1.38, (m, 16H), 1.82 – 1.87 (m, 2H), 2.24 – 2.28 (m, 2H), 5.18 – 5.21 (m, 1H), 7.63 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, 1H), 7.90 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, 1H), 8.39 – 8.47 (m, 5H), 8.58 (s, 2H).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 14.1, 22.6, 26.9, 27.0, 29.2, 29.3, 29.7, 30.2, 31.4, 31.7, 31.8, 32.4, 54.5, 120.2, 120.5, 121.2, 122.0, 123.3, 124.0, 125.8, 126.0, 127.9, 128.8, 128.9, 129.4, 129.6, 129.7, 131.0, 131.8, 132.7, 135.8, 136.0.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 583 [M⁺+ H], 401 [M⁺ - $C_{13}H_{26}$], 321 [M⁺ - Br, $C_{13}H_{26}$].

50 (AK-149)[127]



48 (35 mg, 7.9 μmol) wurde unter einer Argon-Schutzatmosphäre in trockenem Toluol (10 mL) gelöst und auf 75 °C erhitzt. Bu₄NOH-Lösung [1 M in MeOH] (0.2 μl, 0.8 μmol) wurde zugegeben und die Lösung anschließend bei 75 °C für 1 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (DCM) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 20.7 mg von **50** (4.7 µmol, 60 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₂₇H₃₁₉N₃O₆

Molekulargewicht: 4387.16 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.10 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.91 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 6H), 7.74 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 6H), 7.72 – 7.69 (m, 14H), 7.67 (dd, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 2H), 7.64 – 7.61 (m, 8H), 7.61 – 7.55 (m, 10H), 7.49 – 7.46 (m, 10H), 7.42 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.40 – 7.35 (m, 14H), 7.31 (td, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 6H), 7.24 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2H), 7.04 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.02 (d, ³J_{HH} = 1.3 Hz, 6H), 4.06 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 3.18 (s, 1H), 2.37 (s, 18H), 1.89 – 1.83 (m, 12H), 1.55 – 1.49 (m, 12H), 1.40 (dq, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 1.36 – 1.28 (m, 12H), 1.27 – 1.17 (m, 120H), 0.84 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 18H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 146.8, 141.7, 139.3, 134.7, 132.9, 132.8, 132.4, 132.3, 132.1, 132.0, 131.7, 131.6, 131.6, 129.1, 127.9, 127.6, 125.6, 124.6, 124.3, 124.1, 123.7, 123.6, 123.6, 123.3, 121.3, 121.0, 115.3, 113.6, 112.3, 91.4, 90.6, 89.9, 89.3, 79.8, 69.7, 68.2, 32.5, 31.8, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 23.0, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4386.49 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 4383.47 m/z.

MZ-6-P (AK-151)



49 (4.8 mg, 8.2 μ mol), **50** (18 mg, 4.1 μ mol), Pd(PPh₃)₄ (2.4 mg, 0.2 μ mol) und Cul (0.8 mg, 0.4 μ mol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (10 mL) suspendiert. Piperidin (5 mL) wurde zugegeben und die Suspension wurde bei 50 °C für 2 d gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (DCM) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 3 mg von **MZ-6-P** (0.6 μ mol, 15 %) als roter Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₆₂H₃₅₄N₄O₈

Molekulargewicht: 4888.83 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.58 – 8.44 (m, 3H), 8.43 – 8.34 (m, 2H), 8.12 – 8.05 (m, 6H), 7.92 – 7.85 (m, 7H), 7.79 – 7.67 (m, 18H), 7.67 – 7.52 (m, 14H), 7.51 – 7.43 (m, 12H), 7.41 (dd, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.8 Hz, 6H), 7.40 – 7.33 (m, 6H), 7.32 – 7.28 (m, 14H), 7.27 – 7.22 (m, 10H), 7.03 (d, ³*J*_{HH} = 7.5 Hz, 6H), 7.02 – 6.99 (m, 6H), 4.06 (t, ³*J*_{HH} = 6.5 Hz, 12H), 2.36 (s, 18H), 2.34 – 2.27 (m, 2H), 2.26 – 2.16 (m, 12H), 2.06 – 1.97 (m, 4H), 1.91 – 1.77 (m, 12H), 1.74 – 1.67 (m, 4H), 1.64 – 1.55 (m, 32H), 1.44 – 1.36 (m, 12H), 1.32 – 1.17 (m, 110H), 0.88 (t, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 6H), 0.86 – 0.81 (m, 18H).

¹³**C-NMR** (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 146.8, 141.7, 139.3, 134.7, 132.9, 132.8, 132.4, 132.3, 132.1, 132.0, 131.7, 131.7, 131.6, 131.6, 129.1, 128.0, 127.9, 127.6, 125.6, 124.6, 124.3, 157

124.1, 123.7, 123.6, 123.6, 123.3, 121.9, 121.3, 121.0, 115.3, 113.6, 112.3, 91.4, 90.6, 89.9, 89.8, 89.3, 79.8, 69.7, 68.2, 32.5, 32.4, 31.8, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 23.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 27.5, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5, 14.5, 14.4.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4887.8 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 4884.74 m/z.

8.3.8 Synthese **RS-2**

<u>51 (LM-2)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurden 4-Iod-4'-brom-biphenyl (500 mg, 1.39 mmol), CPD*i*PS-Acetylen (318 mg, 1.53 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (19.7 mg, 28.1 µmol), Cul (10.7 mg, 56.2 µmol) und PPh₃ (7.30 mg, 27.8 µmol) in THF (10 mL) und Piperidin (20 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde bei RT für 21 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:2, $R_{\rm f}$ = 0.7) wurden 615 mg von **51** (1.39 mmol, quant.) als orangenes Öl erhalten.

Summenformel: C₂₄H₂₈BrNSi

Molekulargewicht: 438.48 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 7.59 – 7.54 (m, 2H), 7.54 – 7.47 (m, 4H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 2.44 (t, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 1.96 – 1.82 (m, 2H), 1.18 – 0.99 (m, 14H), 0.90 – 0.79 (m, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 140.3, 139.3, 132.8, 132.1, 128.8, 126.9, 122.4, 122.2, 119.9, 107.7, 90.6, 21.5, 20.9, 18.4, 18.1, 11.9, 9.8.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 437.1 (30) [M]^{+•}, 396.1 (100) [M-C₂H₂N]⁺. Berechnete exakte Masse: 437.12 m/z.

52 (LM-4)



Unter einer Argon-Schutzatmosphäre wurden **51** (609.5 mg, 1.39 mmol), Toluol-4-boronsäure pinacol ester (606.3 mg, 2.78 mmol), Cs₂CO₃ (1.36 g, 4.17 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (80.9 mg, 70 µmol) in THF (30 mL) und Wasser (7.5 mL) suspendiert. Die Reaktion wurde bei 50 °C für 15 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:EE = 10:1, R_f = 0.4) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 297 mg von **52** (0.660 mmol, 47 %) als farbloser Feststoff erhalten. Es wurde nur ein Teil des Rohprodukts an der *rec*GPC aufgearbeitet.

Summenformel: C₃₁H₃₅NSi

Molekulargewicht: 449.71 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 7.68 – 7.63 (m, 4H), 7.62 – 7.51 (m, 6H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 2.45 (t, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.95 – 1.85 (m, 2H), 1.18 – 1.09 (m, 12H), 1.09 – 1.02 (m, 2H), 0.89 – 0.79 (m, 2H).

¹³**C-NMR** (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 141.1, 140.7, 139.0, 137.8, 137.5, 132.7, 129.7, 127.5, 127.5, 127.0, 126.9, 122.0, 119.9, 108.0, 90.2, 21.5, 21.3, 20.9, 18.4, 18.1, 11.9, 9.8.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 449.2 (20) [M]^{+•}, 406.2 (100) [M-C₃H₇]⁺. Berechnete exakte Masse: 449.25 m/z.

53 (LM-9)



Unter Schlenkbedingungen wurde **52** (297 mg, 0.660 mmol) in DCM (30 mL) vorgelegt. Danach wurde TBAF-Lösung [1 M in THF] (1.32 mL) hinzugetropft. Die Reaktion wurde bei RT für 2 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-

Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, R_f = 0.9) wurden 176 mg von **53** (0.656 mmol, 99 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Summenformel: C₂₁H₁₆

Molekulargewicht: 268.36 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 7.74 – 7.63 (m, 5H), 7.63 – 7.50 (m, 7H), 3.14 (s, 1H), 2.41 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 141.3, 140.7, 139.0, 137.8, 137.5, 132.8, 129.7, 127.5, 127.5, 127.0, 127.0, 121.1, 83.7, 77.9, 21.3.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 268.2 (15) [M]^{+•}. Berechnete exakte Masse: 268.13 m/z.

RS-2 (LM-11)

Unter Schlenkbedingungen wurden **53** (22.2 mg, 82.8 µmol), **49** (8.00 mg, 13.8 µmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.50 mg, 6.90 µmol), CuI (0.30 mg, 13.8 µmol) und PPh₃ (0.20 mg, 6.90 µmol) in THF (2 mL) und Piperidin (4 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde bei 50 °C für 15 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, R_f = 0.6) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 5.70 mg von **RS-2** (7.40 µmol, 54 %) als roter Feststoff erhalten. Es wurde nur ein Teil des Rohprodukts an der *rec*GPC aufgearbeitet.

Summenformel: C₅₆H₅₁NO₂

Molekulargewicht: 770.03 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 8.61 – 8.40 (m, 7H), 7.90 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 7.82 – 7.70 (m, 9H), 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 5.21 – 5.15 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.30 – 2.11 (m, 2H), 1.91 – 1.76 (m, 2H), 1.37 – 0.97 (m, 16H), 0.95 – 0.72 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 140.5, 138.6, 137.5, 134.1, 132.2, 131.2, 129.5, 127.7, 127.3, 127.0, 126.7, 124.0, 121.7, 120.8, 120.6, 54.1, 32.3, 31.9, 31.8, 30.0, 29.6, 29.3, 29.2, 26.9, 22.7, 22.6, 20.8, 13.8, 13.8.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 769.39 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 769.39 m/z.

8.3.9 Synthese MZ-7-P

<u>54 (AK-140)</u>



18 (400 mg, 0.485 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (34.04 mg, 0.049 mmol), CuI (18.47 mg, 0.097 mmol) und PPh₃ (50.88 mg, 0.194 mmol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (40 mL) und Piperidin (20 mL) suspendiert. 2-Methyl-3-butin-2-ol (81.67 mg, 0.971 mmol) wurde hinzugegeben und die Suspension wurde bei 50 °C für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (DCM, $R_f = 0.6$) wurden 80.6 mg von **54** (0.103 mmol, 22 %) als gelbes Harz erhalten.

Summenformel: C₃₀H₂₃I₃O

Molekulargewicht: 780.23 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.61 – 7.54 (m, 8H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.10 – 7.04 (m, 2H), 6.92 – 6.83 (m, 8H), 1.60 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 145.5, 145.4, 137.18, 133.0, 132.8, 131.3, 130.7, 121.2, 94.5, 92.5, 81.7, 65.8, 64.3, 53.6, 31.6.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 779.9 (10) [M]^{+•}, 761.9 (60) [M-H₂O]^{+•}, 559.0 (100) [M-H₂O-IC₆H₅]⁺. Berechnete exakte Masse: 779.89 m/z.

55 (AK-142)



15 (572.3 mg, 0.344 mmol), **54** (76.7 mg, 98.3 µmol), Pd(PPh₃)₄ (34.1 mg, 29.5 µmol) und Cul (7.43 mg, 39 µmol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (25 mL) und Piperidin (12 mL) suspendiert. Die Suspension wurde bei 50 °C für 18 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:3, $R_{\rm f}$ = 0.3) wurden 489.5 mg von **55** (90.9 µmol, 93 %) als gelbes Harz erhalten.

Summenformel: C378H437N9O7Si6

Molekulargewicht: 5387.22 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.93 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 6H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 6H), 7.73 – 7.67 (m, 6H), 7.67 – 7.63 (m, 12H), 7.56 – 7.47 (m, 20H), 7.39 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.36 – 7.32 (m, 12H), 7.28 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 6H), 7.24 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.06 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.02 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.02 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 12H),

2.42 (t, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 12H), 2.36 (s, 18H), 1.93 – 1.75 (m, 24H), 1.59 (s, 6H), 1.52 – 1.43 (m, 12H), 1.32 – 1.22 (m, 144H), 1.15 – 1.07 (m, 84H), 0.90 – 0.78 (m, 30H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 146.7, 141.9, 139.4, 134.1, 132.8, 132.8, 132.6, 132.1, 131.6, 129.2, 128.2, 127.7, 124.9, 124.6, 124.0, 123.7, 121.2, 120.3, 115.0, 113.8, 113.5, 104.1, 96.1, 91.2, 90.7, 89.9, 89.3, 69.3, 31.9, 31.2, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 21.4, 20.8, 20.6, 18.0, 17.8, 13.9, 11.8, 9.6.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 5386.3 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 5382.27 m/z.

56 (AK-144)



55 (480.3 mg, 89.2 µmol) wurde in DCM (40 mL) vorgelegt und anschließend TBAF-Lösung [1 M in THF] (5.0 mL, 5 mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde bei RT für 12 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:2, $R_{\rm f}$ = 0.6) wurden 287.9 mg von **56** (67 µmol, 75 %) als braunes Harz erhalten.

Summenformel: C₃₁₈H₃₂₃N₃O₇

Molekulargewicht: 4299.10 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.92 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 6H), 7.75 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 6H), 7.73 – 7.67 (m, 12H), 7.67 – 7.63 (m, 6H), 7.54 – 7.48 (m, 20H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.38 – 7.32 (m, 12H), 7.27 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 6H), 7.23 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.06 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 7.04 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.03 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 12H), 163 3.37 (s, 6H), 2.36 (s, 18H), 1.82 (p, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 1.60 (s, 6H), 1.51 – 1.45 (m, 12H), 1.26 (s, 144H), 0.89 – 0.84 (m, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 141.9, 141.7, 139.4, 134.5, 132.9, 132.8, 132.6, 132.4, 132.1, 131.7, 129.2, 128.2, 127.7, 125.2, 124.1, 123.8, 115.3, 112.6, 90.7, 89.7, 83.0, 80.3, 69.5, 32.5, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.1, 29.9, 29.9, 29.6, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4298.5 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 4299.1 m/z.

57 (AK-146)



56 (50.0 mg, 11.6 μmol) wurde unter Schlenkbedingungen in THF (50 mL) gelöst und anschließend innerhalb von 60 h langsam zu einer Katalysatorlösung bestehend aus PdCl₂(PPh₃)₂ (8.00 mg, 11.6 μmol), Cul (4.4 mg, 23.3 μmol) und I₂ (17.7 mg, 69.6 μmol) in THF (50 mL) und HN(*i*Pr)₂ (50 mL) bei 50 °C zugetropft. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (DCM, *R*_f = 0.6) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 16.3 mg von **57** (3.8 μmol, 33 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₁₈H₃₁₇N₃O₇

Molekulargewicht: 4293.05 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.10 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.91 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 6H), 7.75 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 6H), 7.72 – 7.65 (m, 12H), 7.63 – 7.61 (m, 6H), 7.57 – 7.46 (m, 20H), 7.45 – 7.40 (m, 6H), 7.39 – 7.35 (m, 6H), 7.35 – 7.32 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 12H), 7.07 – 7.03 (m, 6H), 7.02 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 6H), 4.07 (t, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 2.37 (s, 18H), 1.87 (p, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 1.57 (s, 6H), 1.55 – 1.49 (m, 12H), 1.41 – 1.38 (m, 12H), 1.36 – 1.16 (m, 132H), 0.87 – 0.82 (m, 18H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 141.9, 141.7, 139.4, 134.6, 132.9, 132.8, 132.6, 132.4, 132.1, 131.8, 129.2, 128.2, 127.7, 125.3, 124.1, 123.8, 115.3, 112.6, 90.7, 89.7, 83.0, 80.3, 69.5, 32.5, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.1, 29.9, 29.9, 29.6, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4293.5 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 4289.45 m/z.

58 (AK-150)^[127]



57 (16.0 mg, 3.7 µmol) wurde unter Schlenkbedingungen in trockenem Toluol (10 mL) gelöst und auf 75 °C erhitzt. Bu₄NOH-Lösung [1 M in MeOH] (0.11 µl, 97 µg, 0.4 µmol) wurde zugegeben und die Lösung anschließend bei 75 °C für 1 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCI-Lösung [1 M] und NaCI-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, $R_{\rm f}$ = 0.6) wurden 8.6 mg von **58** (2.0 µmol, 55 %) als gelber Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₁₅H₃₁₁N₃O₆

Molekulargewicht: 4234.97 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.09 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H), 7.90 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.78 – 7.59 (m, 24H), 7.57 – 7.44 (m, 20H), 7.41 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz,6H), 7.38 – 7.35 (m, 6H), 7.33 – 7.25 (m, 14H), 7.10 – 7.03 (m, 6H), 7.02 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 6H), 4.06 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H), 3.12 (s, 1H), 2.37 (s, 18H), 1.86 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H), 1.56 – 1.45 (m, 12H), 1.41 – 1.13 (m, 144H), 0.88 – 0.79 (m, 18H).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 141.9, 141.7, 139.4, 134.6, 132.8, 132.6, 132.4, 132.1, 131.6, 129.2, 128.2, 127.7, 125.3, 124.3, 123.8, 115.3, 112.6, 90.7, 89.7, 83.0, 80.3, 69.6, 32.5, 30.3, 30.2, 30.1, 29.9, 29.7, 26.5, 24.4, 23.3, 21.4, 14.5, 19.9

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4235.43 [M]⁺, 4293.47 [M+C₄H₉]. Berechnete exakte Masse: 4234.97 m/z.

MZ-7-P (AK-152)



49 (2.2 mg, 3.78 µmol), **58** (8 mg, 1.89 µmol), Pd(PPh₃)₄ (0.11 mg, 0.09 µmol) und Cul (0.04 mg, 0.19 µmol) wurden unter Schlenkbedingungen in THF (8 mL) suspendiert. Piperidin (4 mL) wurde hinzugefügt und die Suspension wurde bei 50 °C für 2 d gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, R_f = 0.5) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 1 mg von **MZ-7-P** (0.21 µmol, 11 %) als roter Feststoff erhalten.

Summenformel: C₃₅₀H₃₄₆N₄O₈

Molekulargewicht: 4736.64 g/mol

¹**H-NMR** (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.60 – 8.51 (m, 3H), 8.50 – 8.41 (m, 2H), 8.14 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.89 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H), 7.76 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.71 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, 12H), 7.61 – 7.54 (m, 4H), 7.52 – 7.47 (m, 14H), 7.43 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 6H), 7.41 – 7.38 (m, 6H), 7.37 – 7.31 (m, 12H), 7.28 – 7.21 (m, 2H), 7.06 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 6H), 7.05 – 7.02 (m, 6H), 4.07 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12H), 2.38 (s, 18H), 2.33 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 2.31 – 2.25 (m, 4H), 2.25 – 2.21 (m, 6H), 2.18 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 2.03 – 1.99 (m, 4H), 1.87 (p, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H), 1.63 – 1.56 (m, 42H), 1.45 – 1.37 (m, 12H), 1.36 – 1.17 (m, 110H), 0.90 – 0.87 (m, 6H), 0.87 – 0.79 (m, 18H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 146.8, 141.7, 139.3, 134.7, 132.8, 132.4, 132.3, 132.1, 132.0, 131.7, 131.6, 129.1, 128.0, 127.9, 127.6, 125.6, 124.6, 124.3, 124.1, 123.7, 123.6, 123.3, 121.9, 121.3, 121.0, 115.3, 113.6, 112.3, 91.4, 90.6, 89.9, 89.8, 89.3, 79.8, 69.7, 68.2, 32.5, 32.4, 31.8, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.0, 30.0, 23.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 27.5, 26.5, 23.3, 21.4, 14.5, 14.5, 14.4.

MS (MALDI-pos, DCTB), m/z (%): 4736.7 [M]⁺. Berechnete exakte Masse: 4732.68 m/z.

8.3.10 Synthese **RS-3**

<u>59 (LM-1)</u>

Unter Schlenkbedingungen wurden 4-Iodtoluol (300 mg, 1.38 mmol), T*i*PS-Acetylen (301 mg, 1.65 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (20.0 mg, 28.5 μ mol.), Cul (10.5 mg, 55.1 μ mol) und PPh₃ (7.30 mg, 27.8 μ mol) in THF (10 mL) und Piperidin (20 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde bei RT für 21 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy, R_f = 0.7) wurden 364 mg von **59** (1.33 mmol, 97 %) als braunes Öl erhalten.

Summenformel: C₁₈H₂₈Si

Molekulargewicht: 272.51 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 7.37 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.10 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.12 (s, 18H), 1.09 (s, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 138.5, 132.1, 129.1, 120.7, 107.5, 89.7, 18.8, 11.5, 1.2.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 272.2 (15) [M]^{+•}, 229.2 (100) [M-C₃H₇]⁺. Berechnete exakte Masse: 272.20 m/z.

60 (LM-3)



Unter Schlenkbedingungen wurde **59** (364 mg, 1.33 mmol) in DCM (15 mL) gelöst. Danach wurde TBAF-Lösung [1 \bowtie in THF] (3.34 mL) hinzugetropft. Die Reaktion wurde bei RT für 2 h gerührt. Es wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 \bowtie] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Silicagel (Cy, $R_{\rm f}$ = 0.8) wurden 22.9 mg von **60** (0.20 mmol, 15 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Summenformel: C₉H₈

Molekulargewicht: 116.16 g/mol

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 7.39 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.13 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 3.03 (s, 1H), 2.36 (s, 3H).

¹³**C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, RT) δ [ppm] = 139.1, 132.2, 129.2, 119.2, 84.0, 76.6, 21.6.

MS (APCI-pos), m/z (%): 117.0 (100) [M+H]⁺. Berechnete exakte Masse: 116.06 m/z.

<u>RS-3 (LM-5)</u>



Unter Schlenkbedingungen wurden **60** (25.0 mg, 0.215 mmol), **35** (93.0 mg, 0.148 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (7.70 mg, 11.0 µmol), CuI (4.20 mg, 22.1 µmol) und PPh₃ (2.90 mg, 11.1 µmol) in THF (5 mL) und Piperidin (10 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde bei RT für 16 h gerührt. Es

wurden Wasser und DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit HCl-Lösung [1 M] und NaCl-Lösung [ges.] gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Silicagel (Cy:DCM = 1:1, R_f = 0.5) vorgereinigt. Nach anschließender Aufreinigung mittels *rec*GPC wurden 52.5 mg von **RS-3** (85.0 µmol, 57 %) als roter Feststoff erhalten. Es wurde nur ein Teil des Rohprodukts an der *rec*GPC aufgearbeitet.

Summenformel: C₄₄H₄₃NO₂

Molekulargewicht: 617.83 g/mol

¹**H-NMR** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 8.48 (s, 2H), 8.41 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 1H), 8.35 – 8.22 (m, 4H), 7.75 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 1H), 7.67 – 7.58 (m, 3H), 7.29 – 7.26 (m, 2H), 5.21 – 5.15 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.31 – 2.20 (m, 2H), 1.89 – 1.80 (m, 2H), 1.39 – 1.18 (m, 16H), 0.91 – 0.80 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT) δ [ppm] = 164.8, 163.8, 139.4, 136.3, 135.9, 133.9, 131.6, 130.8, 129.7, 129.3, 129.1, 128.8, 127.6, 127.4, 126.2, 123.8, 123.6, 122.8, 121.9, 121.2, 120.5, 120.3, 119.7, 97.6, 86.7, 54.1, 32.4, 31.9, 31.8, 29.6, 29.2, 26.9, 22.6, 21.3, 13.8.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 617.3 (60) [M]^{+•}, 435.1 (100) [M-C₁₃H₂₇]⁺. Berechnete exakte Masse: 617.33 m/z.

9. Literaturverzeichnis

- J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, UK, 2009.
- [2] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, WILEY-VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] L. Newton, T. Slater, N. Clark, A. Vijayaraghavan, J. Mater. Chem. C Mater. 2013, 1, 376.
- [4] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1491.
- [5] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2005**, *44*, 5592.
- [6] A. Mukherjee, J. Teyssandier, G. Hennrich, S. de Feyter, K. S. Mali, *Chem. Sci.* 2017, *8*, 3759.
- [7] D. M. Walba, F. Stevens, N. A. Clark, D. C. Parks, Acc. Chem. Res. **1996**, 29, 591.
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 236.
- [9] D. Bléger, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, A. Bocheux, S. Latil, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 6562.
- [10] P. Samorì, Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 551.
- [11] P. Samorì, J. Mater. Chem. 2004, 14, 1353.
- [12] K. Tahara, S. Okuhata, J. Adisoejoso, S. Lei, T. Fujita, S. de Feyter, Y. Tobe, J. Am. Chem.
 Soc. 2009, 131, 17583.
- [13] S. Furukawa, S. de Feyter, *Top. Curr. Chem.* **2009**, *287*, 87.
- [14] C. J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, 3rd Ed., OUP, Oxford, UK, 2021.
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [16] J. T. Woodward, J. A. Zasadzinski, *Langmuir* **1994**, 1340.
- [17] B. W. Hoogenboom, AFM in Liquids. S. 83-89, Springer, Dordrecht, 2012.
- [18] R. Schweda, Warum Mathematik Schönheit ist: Mustern und Strukturen auf der Spur,
 1. Aufl., Diplomica Verlag, Hamburg, **2014**.
- [19] C. Alsina, *Perlen der Mathematik*, Springer Berlin Heidelberg, **2015**.
- [20] H. Krupp, Adv. Colloid Interface Sci. **1967**, *1*, 111.
- [21] T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G. P. Miller, D. Tománek, J. Chem. Phys. 2008, 128, 124709.
- [22] J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. de Feyter, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 7298.
- [23] H. Kind, J.-M. Bonard, C. Emmenegger, L.-O. Nilsson, K. Hernadi, E. Maillard-Schaller, L.
 Schlapbach, L. Forró, K. Kern, *Adv. Mater.* 1999, *11*, 1285.
- [24] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 11062.
- [25] L. Sosa-Vargas, E. Kim, A.-J. Attias, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 570.
- [26] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, *437*, 671.
- [27] K. Iritani, K. Tahara, S. de Feyter, Y. Tobe, *Langmuir* **2017**, *33*, 4601.
- [28] D. Kalle, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2018**.
- [29] A. Kasry, A. A. Ardakani, G. S. Tulevski, B. Menges, M. Copel, L. Vyklicky, J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces 2012, 116, 2858.
- [30] F. L. Otte, S. Lemke, C. Schütt, N. R. Krekiehn, U. Jung, O. M. Magnussen, R. Herges, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 11248.
- [31] J. Otsuki, S. Shimizu, M. Fumino, *Langmuir* **2006**, *22*, 6056.
- [32] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie et al., *Phys. Rev. Lett.* 2007, *99*, 38301.
- [33] J. Cho, L. Berbil-Bautista, N. Levy, D. Poulsen, J. M. J. Fréchet, M. F. Crommie, J. Chem. Phys. 2010, 133, 234707.
- [34] J. A. Mann, J. Rodríguez-López, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 17614.
- [35] T. C. Pijper, O. Ivashenko, M. Walko, P. Rudolf, W. R. Browne, B. L. Feringa, J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces **2015**, *119*, 3648.
- [36] H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, *16*, 22643.
- [37] U. Jung, C. Schütt, O. Filinova, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces 2012, 116, 25943.
- [38] M. Hammerich, R. Herges, J. Org. Chem. 2015, 80, 11233.
- [39] W. R. Browne, B. L. Feringa, Annu. Rev. Phys. Chem. 2009, 60, 407.
- [40] G. G. Stokes, Proc. R. Soc. Lond. 1854, 6, 195.
- [41] B. Hochreiter, A. P. Garcia, J. A. Schmid, Sensors (Basel) 2015, 15, 26281.
- [42] T. Förster, Ann. Phys. **1948**, 437, 55.
- [43] J. F. Lovell, J. Chen, M. T. Jarvi, W.-G. Cao, A. D. Allen, Y. Liu, T. T. Tidwell, B. C. Wilson,
 G. Zheng, J. Phys. Chem. B 2009, 113, 3203.
- [44] V. V. Didenko, *Biotechniques* **2001**, *31*, 1106-16, 1118, 1120-1.

- [45] D. Shrestha, A. Jenei, P. Nagy, G. Vereb, J. Szöllősi, Int. J. Mol. Sci. 2015, 16, 6718.
- [46] T. Förster, *Mechanism of energy transfer. In: Comprehensive Biochemistry. M. Florkin and E.H. Stotz Eds.*, Elsevier, Amsterdam, **1967**.
- [47] B. R. Masters, Eur. Phys. J. H 2014, 39, 87.
- [48] T. Förster, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1969**, *8*, 333.
- [49] L. Stryer, Ann. Rev. Biochem. 1978, :819-46.
- [50] J. Clayden, *Organic-Chemistry*, OUP, Oxford, UK, **2011**.
- [51] W. A. Herrmann, C. Broßmer, T. Priermeier, K. Öfele, J. Organomet. Chem. 1994, 481,
 97.
- [52] J. K. Stille, Acc. Chem. Res. **1977**, 434.
- [53] U. Christmann, R. Vilar, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 366.
- [54] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676.
- [55] N. W. Murrall, A. J. Welch, J. Organomet. Chem. **1986**, 301, 109.
- [56] F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, **1998**.
- [57] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [58] N. Miyaura, J. Organomet. Chem. **2002**, 653, 54.
- [59] B. P. Carrow, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 2116.
- [60] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9298.
- [61] A. A. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, A. Lledós, F. Maseras, J. Organomet. Chem. 2006, 691, 4459.
- [62] W. Zhang, J. S. Moore, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 4416.
- [63] S. Höger, Pure Appl. Chem. **2010**, 82, 821.
- [64] J. M. J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 1994, 2655.
- [65] H.-P. Hsu, W. Paul, K. Binder, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3094.
- [66] A. C. Jochemich, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2015**.
- [67] A. J. Groszek, Proc. R. Soc. Lond. A **1970**, 314, 473.
- [68] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28.
- [69] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424.
- [70] G. Poluektov, T. J. Keller, A. Jochemich, A. Krönert, U. Müller, S. Spicher, S. Grimme, S. S. Jester, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, *60*, 27264.
- [71] G. Poluektov, *Dissertation*, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2018**.

- [72] S. Spicher, S. Grimme, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 15665.
- [73] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2021, 11.
- [74] S. Ehlert, M. Stahn, S. Spicher, S. Grimme, J. Chem. Theory Comput. 2021, 17, 4250.
- [75] J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Science* **1991**, *254*, 1319.
- [76] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Science* **1996**, *271*, 181.
- [77] P. A. Sloan, M. F. G. Hedouin, R. E. Palmer, M. Persson, *Phys. Rev. Lett.* 2003, *91*, 118301.
- [78] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, J.
 Phys. Chem. B 2004, *108*, 11556.
- [79] A. V. Aggarwal, A. Thiessen, A. Idelson, D. Kalle, D. Würsch, T. Stangl, F. Steiner, S.-S. Jester, J. Vogelsang, S. Höger et al., *Nat. Chem.* 2013, *5*, 964.
- [80] A. W. Williamson, Q. J. Chem. Soc. 1852, 4, 229.
- [81] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [82] S. Höger, K. Bonrad, J. Org. Chem. 2000, 65, 2243.
- [83] N. Miyaura, A. Suzuki, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 866.
- [84] Y. Fan, W. Wan, G. Ma, W. Gao, H. Jiang, S. Zhu, J. Hao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5733.
- [85] N. Kobayashi, R. Koguchi, M. Kijima, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9102.
- [86] M. Gantenbein, M. Hellstern, L. Le Pleux, M. Neuburger, M. Mayor, *Chem. Mater.* 2015, 27, 1772.
- [87] Y.-C. Chen, G.-S. Huang, C.-C. Hsiao, S.-A. Chen, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 8549.
- [88] G. Gaefke, S. Höger, Synthesis **2008**, 2008, 2155.
- [89] C. Glaser, Chem. Ber. **1869**, *2*, 422.
- a) C. A. Schalley, F. Vögtle, K. H. Dötz (Hrsg.) *Topics in Current Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**; b) C. A. Schalley, T. Weilandt, J. Brüggemann, F. Vögtle in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: C. A. Schalley, F. Vögtle, K. H. Dötz), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, S. 141–200.
- [91] A. Krönert, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2018**.
- [92] A. Mitra, P. J. Seaton, R. Ali Assarpour, T. Williamson, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15489.
- [93] Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, Adv. Mater. 2008, 20, 2211.
- [94] N. F. Steinmetz, V. Hong, E. D. Spoerke, P. Lu, K. Breitenkamp, M. G. Finn, M. Manchester, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 17093.

- [95] H. Ito, T. Tada, M. Sudo, Y. Ishida, T. Hino, K. Saigo, Org. Lett. 2003, 5, 2643.
- [96] S. Goodarzi, T. Da Ros, J. Conde, F. Sefat, M. Mozafari, *Mater. Today* **2017**, *20*, 460.
- [97] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, Ber. 1982, 115, 2927.
- [98] S. Demmig, H. Langhals, Ber. 1988, 121, 225.
- [99] G. Poluektov, T. J. Keller, A. Jochemich, A. Krönert, U. Müller, S. Spicher, S. Grimme, S. S. Jester, S. Höger, *Angew. Chem.* 2021, *133*, 27073.
- [100] H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke, Synthesis **2005**, 2005, 364.
- [101] E. Ghijsens, O. Ivasenko, K. Tahara, H. Yamaga, S. Itano, T. Balandina, Y. Tobe, S. de Feyter, ACS Nano 2013, 7, 8031.
- [102] T. Keller, *Dissertation*, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2022**.
- [103] T. R. Rusch, M. Hammerich, R. Herges, O. M. Magnussen, *Chem. Commun.* 2019, 55, 9511.
- [104] J. Jover, P. Spuhler, L. Zhao, C. McArdle, F. Maseras, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4200.
- [105] G. Weber, *Biochem. J* **1952**, *51*, 145.
- [106] P. J. Heckmeier, G. Agam, M. G. Teese, M. Hoyer, R. Stehle, D. C. Lamb, D. Langosch, *Biophys. J.* **2020**, *119*, 99.
- [107] L. W. Runnels, S. F. Scarlata, *Biophys. J.* **1995**, *69*, 1569.
- [108] F. I. Rosell, S. G. Boxer, *Biochemistry* **2003**, *42*, 177.
- [109] A. F. Littke, G. C. Fu, Angew. Chem. 2002, 114, 4350.
- [110] N. Miyaura, J. Org. Chem. **1995**, 60, 7508.
- [111] J. R. Norton, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 8576.
- [112] J. Vicente, M. Lyakhovych, D. Bautista, P. G. Jones, Organometallics 2001, 20, 4695.
- [113] K. J. Laidler, Pure Appl. Chem. **1996**, 68, 149.
- [114] D. J. Sinclair, M. S. Sherburn, J. Org. Chem. 2005, 70, 3730.
- [115] A. Suzuki, N. Miyaura, Chem. Rev. 1995, 95, 2457.
- [116] L. S. Hegedus, Organische Synthese mit Übergangsmetallen, WILEY-VCH, Weinheim, **1995**, 313.
- [117] M. Beller, H.-U. Blaser, *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [118] J. G. de Vries, *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, S. 1–34.
- [119] N. T. Phan, J. Khan, P. Styring, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12065.

- [120] K. Škoch, J. Schulz, I. Císařová, P. Štěpnička, Organometallics **2019**, *38*, 3060.
- [121] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- [122] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J.
 E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* 2010, *29*, 2176.
- [123] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, T. E. Ferrin, J. Comput. Chem. 2004, 25, 1605.
- [124] T. Tada, Y. Ishida, K. Saigo, J. Org. Chem. 2006, 71, 1633.
- [125] K. Weiland, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2013**.
- [126] M. T. D. Zwiener, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2014.
- [127] P. Huang, Beilstein J. Org. Chem. 2011, 426.
- [128] J. Zhang, Eur. J. Org. Chem. 2013, 6263.
- [129] C. C. Ho, A. Olding, J. A. Smith, A. C. Bissember, Organometallics 2018, 37, 1745.
- [130] M. B. Hardy, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 2021.
- [131] K. Pieper, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2018**
- [132] A. Hofer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**

10. Anhang

10.1 Spektrenanhang

<u>19 (AK-13)</u>



Abbildung A 2: ¹³C-NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl₃, RT).



Abbildung A 3: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>20 (AK-25)</u>



Abbildung A 6: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>21 (AK-26)</u>



Abbildung A 8: ¹³C-NMR-Spektrum (126 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 9: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>22 (AK-27)</u>



Abbildung A 12: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).



Abbildung A 13: ¹H-NMR-Spektrum (700 MHz, CD₂Cl₂, RT).





Abbildung A 15 a: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).



Abbildung A 15 b: MALDI-NEG-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>TS-F2 (AK-31)</u>







Abbildung A 17: ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 18: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).



<u>MZ-4-F2 (AK-32)</u>

Abbildung A 19: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 20: ¹³C-NMR-Spektrum (126 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 21: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>27 (AK-66)</u>



Abbildung A 23: ¹³C-NMR-Spektrum (126 MHz, CDCl₃, RT).



Abbildung A 24: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB); Molekülsignal + Kalium-Addukte.

<u>28 (AK-68)</u>



Abbildung A 27: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>29 (AK-69)</u>



Abbildung A 30: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>30 (AK-70)</u>





Abbildung A 32: ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 33: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>36 (AK-71)</u>



Abbildung A 34: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 35: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).



Abbildung A 37: ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 38: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>44 (AK-136)</u>



Abbildung A 41: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>46 (AK-141)</u>



Abbildung A 44: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>47 (AK-143)</u>



Abbildung A 47: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>48 (AK-145)</u>



Abbildung A 50: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>50 (AK-149)</u>



Abbildung A 53: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>MZ-6-P (AK-151)</u>





Abbildung A 56: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>54 (AK-140)</u>



8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 Abbildung A 57: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl₃, RT).



<u>55 (AK-142)</u>



Abbildung A 61: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>56 (AK-144)</u>



Abbildung A 64: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>57 (AK-146)</u>





Abbildung A 67: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>58 (AK-150)</u>



Abbildung A 70: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

MZ-7-P (AK-152)



Abbildung A 72: ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 73: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>RS-1 (AK-99)</u>





145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0 Abbildung A 75: ¹³C-NMR-Spektrum (126 MHz, CD₂Cl₂, RT).



Abbildung A 76: MS EI, 70 eV.

<u>RS-2 (LM-11)</u>



Abbildung A 78: $^{\rm 13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (126 MHz, CD_2Cl_2, RT).



Abbildung A 79: MALDI-TOF-Massespektrum (Matrix: DCTB).

<u>RS-3 (LM-5)</u>



Abbildung A 80: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, RT).





Abbildung A 82: MS EI, 70 eV.

11. Kuzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue definierte Makrozyklen (MZ) präsentiert, die durch ihre in drei lateralen Richtungen vororientierten Alkoxy-Seitenketten eine vorhersagbare Parkettierung der HOPG-Oberfläche an der Fest-Flüssig-Grenzfläche durch Selbstassemblierung ermöglichen und in der Lage sind, Oberflächen zu funktionalisieren. Die funktionale Einheit ist jeweils an einen Abstandshalter, *Spacer*, gebunden, der kovalent an der Zentraleinheit des makrozyklischen Rückgrates befestigt ist. Die Funktionalisierung der Oberfläche konnte sowohl durch kovalente Bindungsknüpfung zweier Fulleren-Derivate über eine Veresterung als auch über die Verknüpfung eines PMI-Derivats an unterschiedliche *Spacer*-Höhen über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung erzielt werden. Die Fulleren-Derivate stellten sich allerding als nicht stabil unter Standard-Aufarbeitungsprozessen heraus. Zudem zeigten Berechnungen einer MD-Simulation das Ablegen der Fulleren-Einheit auf das makrozyklische Rückgrat, weshalb eine Entkopplung der funktionalen Einheit von der Oberfläche dieser Zielverbindungen nicht erreicht werden kann. Eine starrere Anbringung eines PMI-Substituenten erzielte eine mechanische und auch elektronische Entkopplung der Farbstoff-Einheit, was durch moderne GFN-FF-Berechnungen unterstützt werden konnte.

STM-Experimente ergaben weiterhin, dass die Gitterparameter der Zielverbindungen unabhängig von der Höhe des *Spacers* und der Funktionalisierung sind. Die Austauschbarkeit der intraannularen Einheit unterstreicht die Planbarkeit der supramolekularen Packungen sowie den modularen Ansatz der Syntheseroute ohne Zusammenbruch des übergeordneten Packungskonzepts.

Spektroskopische Untersuchungen der Perylen-substituierten MZ ergaben, dass in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge Emissionen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen erhalten wurden. Um zu prüfen, ob es sich bei der Beobachtung um einen Energietransfer eines Donor-Akzeptor-Systems handelt, wurden Referenzmoleküle synthetisiert, welche spektroskopisch analysiert wurden. Hier zeigte sich ein Überlappungsintegral zwischen Emissionspektrum und Anregungsspektrum der betrachteten Systeme, womit die Bedingungen eines FRET-Übergangs erfüllt wurden. Anisotropiemessungen der Arbeitsgruppe *Lupton* konnten diesen Energietransfer schließlich nachweisen. Der Vergleich verschiedener *Spacer*-Höhen konnte die quantitative Korrelation zwischen Energietransfer und Abstand eines FRET-Übergangs bestätigen. Je höher die *Spacer*-Einheit und damit der Abstand zwischen MZ und Perylen-Farbstoff ist, desto geringer ist auch der Fluoreszenzanteil des Perylens bei einer Anregung des MZ.